(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出顧公表番号 特表2001-509832 (P2001-509832A)

(43)公表日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	F I デーマコート*(参考)	
C09K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06	650	
C 0 7 D 487/04	138	C 0 7 D 487/04	138	
C 0 9 B 69/10		C 0 9 B 69/10 B		
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	680	
		審查請求 未請求	予備審查請求 有	(全 98 頁)
(21)出願番号	特顧平10-532508	(71)出願人 チパ ス・	ペシャルティ ケミブ	カルズ ホー
(86) (22)出顧日	平成10年1月21日(1998.1.21)	ルディング インコーポレーテッド		
(85)翻訳文提出日	平成11年8月3日(1999.8.3)	スイス国 4057 パーゼル クリベックシ		
(86)国際出願番号	PCT/EP98/00318	ュトラーセ 141		
(87)国際公開番号	WO98/33866	(72)発明者 デブリン, ブライアン ジェラルド		
(87)国際公開日	平成10年8月6日(1998.8.6)	スイス国 ツェーハー―4053 パーゼル		
(31)優先権主張番号	97810049. 3	ユーラシュトラーセ 40		
(32) 優先日	平成9年2月3日(1997.2.3)	(72)発明者 大谷 淳司		
(33)優先権主張国	ヨーロッパ特許庁 (EP)	兵庫県神戸市灘区篠原台5-1-1201		
(31)優先権主張番号	97810050. 1	(72)発明者 国本 和彦		
(32)優先日	平成9年2月3日(1997.2.3)	大阪府高槻市芥川町4-9-3		
(33)優先権主張国	ヨーロッパ特許庁(EP)	(74)代理人 弁理士	神国 肇 (外1名)	
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光ホストーゲストーシステム

(57)【要約】

直接に、または架橋基を介して蛍光ホスト発色団と蛍光 ゲスト発色団が共有結合している固体有機支持材料を含む配合物であって、酸ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、酸ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、酸ホスト発色団がベンソ [4, 5] イミダゾ [2, 11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物。

【特許請求の範囲】

- 1. 蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接に、または架橋基を介して共有結合した、固体有機支持材料を含む配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、該ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物。
- 2. 支持材料が、懸垂したホストおよびゲスト構造をもつ直鎖状または架橋ポリマー、および懸垂したホストおよびゲスト構造を表面に含有する表面修飾ポリマーからなる群より選ばれる、請求項1に記載の配合物。
- 3. ポリマー骨格に直接に、または架橋基を介して共有結合しているホストおよびゲスト分子を有するポリマーから本質的になる完成形態(A)を含む、請求項2に記載の配合物。
- 4. ホストおよびゲスト分子が、支持材料の表面で直接に、または架橋基を介して共有結合している有機支持材料から本質的になる完成形態(B)を含む、請求項2に記載の配合物。
- 5. ホスト/ゲストのどのような組合せにおいても、式VIII、XIX、XX、XXIおよびXXVIIIの化合物を、単独またはコモノマーとともに反応させることを含む配合物の製造方法であって、

式中、

A',は、一価の官能基または重合可能な基であり、

A',は、A',と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A' $_{3}$ は、A' $_{1}$ およびA' $_{2}$ と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A'4は、A'1、A'2およびA'3と共反応可能な、一価の官能基または重合

可能な基であり、

A'sは、A'1、A'2、A'3およびA'4と共反応可能な、一価の官能基また は重合可能な基であり、

cは2または3であり、そして

ゲストおよびホストは、請求項1と同じ意味を有し、A'1、A'2、A'3およびA'4は、直接または架橋基を介してホストおよびゲスト構造に結合している、請求項3に記載の配合物の製造方法。

6. それぞれ、直接に、もしくは架橋基を介して共有結合している官能基または 重合可能な基を含む繰り返し構造要素を有するポリマーを、ホスト/ゲストのど のような組合せにおいても、式XVIII、XIX、XX、XXIおよびXXVIIIの化合物と単 独またはコモノマーとともに反応させることを含む配合物の製造方法であって、

A'ıーゲスト	(XVIII)
A'ューホスト	(XIX)
A'3-ホスト-A'3	(XX)
A'4ーゲストーA'4	(XXI)
ホストー(A',)。	(XXIIXX)

式中、

A'1は、一価の官能基または重合可能な基であり、

A' 2は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A'₃は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A', は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A',は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、cは2または3であり、そして

ゲストおよびホストは、上記の意味を有し、A'1、A'2、A'3、A'4および A'5は、直接に、または架橋基を介してホストおよびゲスト構造に結合してい る、請求項3に記載の配合物の製造方法。

- 7. (a) 非蛍光ポリマー基材のブレンドおよび (b) 完成形態 (A) によるポリマーを表すことを特徴とする配合物。
- 8. (a) ポリマー基材および(b) そこに均一に分布している完成形態(B) の粒子、完成形態(A) によるポリマーのポリマー粒子、またはその両方を含むことを特徴とする配合物。
- 9. (a) 担体材料および(b) 少なくとも1個の表面に適用された
- (1) 完成形態 (A) のポリマー、
- (2) 均一に分布している、完成形態(A)、完成形態(B) もしくはその両方の 粒子を含むポリマー基材、または
- (3) 基材ポリマーおよび均一に分布している完成形態(A)の溶解性ポリマー、および混合状態の完成形態(A)、完成形態(B) もしくはその両方の粒子を含むポリマー混合物

の被覆を含む配合物。

- 10. a) 完成形態(A)、(B) またはその両方の粒子と混合した重合可能なモノマーまたはプレポリマー、および場合によってはそれに溶解している完成形態(A) によるポリマー:
- b) 重合可能なモノマーまたはプレポリマー、およびそれに溶解した完成形態 (A) によるポリマー;あるいは
- c) 少なくとも1個の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能基を含有する重合可能なホストまたはそのプレポリマー、ホスト化合物の基と共重合可能な、少なくとも1種の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能基を含有する重合可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、ならびに場合によってはホスト化合物およびゲスト発色団の両方と共重合可能な非蛍光コモノマーまたはプレポリマー

を含む、重合可能な配合物。

- 11. (a) 担体材料、および該担体の少なくとも1個の表面にある(b) 重合したホトレジスト材料の高浮彫画像を含む配合物であって、
- (b1) 均一に分布した完成形態(A)、(B) またはその両方、および場合によってはそれに溶解している完成形態(A) によるポリマー;

(b2) それに均一に分布している完成形態(B)によるポリマー;あるいは(b3)少なくとも1個の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能性光反応基を含有する光重合性ホストまたはそのプレポリマー、ホスト化合物の基と共重合可能な、少なくとも1個の光重合可能な基、もしくは少なくとも2個の光反応性官能基を含有する重合可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、ならびに場合によってはホスト化合物およびゲスト発色団の両方と、放射線により共重合可能なモノマーまたはプレポリマー

を含む配合物。

- 12.担体上に蛍光浮彫画像を調製する方法であって、担体上にある請求項11 による光重合性配合物の乾燥被覆上を、マスクの下でまたはレーザー書込によっ て照射し、照射された配合物を現像し、最後に非照射部分を除去することを包含 する方法。
- 13. 請求項1から4による配合物の蛍光材料としての使用。
- 14. 式XXIIの化合物であって、

$$A"_1 - ホスト - A"_1$$
 (XXII)

式中、

A"」は、ホストのコア構造に、直接に、または架橋基を介して結合している、 一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、二価のベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー [1-x] 1ーオンであり、そこで

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはそ の両方と縮合していてもよく、官能基はホスト体のベンゼン環にではなく、この ような環に結合することができ、

該芳香環は、非置換であるか、またはハロゲン、-CN、 $-NO_2$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアリール、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアラルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルオキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$ クロアルキルアルキルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$

へテロアラルキルオキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールチオ、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアリールチオ、 $C_5 \sim C_{17}$ シクロアルキルアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルチオ、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアラルキルチオ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル- S O- もしくは- S O_2 、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル- S O- もしくは- S O_2 、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール- S O- もしくは- S O_2 、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリール- S O- もしくは- S O_2 、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアリール- S O- もしくは- S O_2 、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル- S O- もしくは- S O_2 、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアラルキル- S O- もしくは- S O_2 、炭素数 $2 \sim 3$ 0 個の第二級アミノ、および炭素数 $2 \sim 2$ 0 個のアルコキシアルキルで置換されており、ただし、2 個のN H_2 基が別々に異なるベンゼン環に直接結合している場合、さらに少なくとも 1 個の置換基がベンゼン環に結合しており;また 2 個のO H 基が、直接に 1 個のベンゼン環に結合している化合物。

15. 式XXXおよびXXXa の化合物であって、

式中、

A" 4は、ホストのコア構造に直接に、または架橋基を介して結合している、一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

A",は、ホストのコア構造に、直接に、または架橋基を介して結合している、 二官能性基または三官能性基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、一価のベンゾ $\begin{bmatrix} 4 & 5 \end{bmatrix}$ イミダゾ $\begin{bmatrix} 2 & 1-a \end{bmatrix}$ イソインドールー $\begin{bmatrix} 1-x \end{pmatrix}$ 1 ーオン類であり、

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と縮合していてもよく、官能基はホストコア構造のベンゼン環よりむしろこのような環に結合することができ、

【発明の詳細な説明】

蛍光ホストーゲストーシステム

本発明は、蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接または架橋基を介して共有結合した固体有機支持材料を含む配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、該ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11ーオンからなる群より選ばれる配合物に関する。

さらに、本発明は、本発明の配合物を調製する方法、その蛍光材料としての用途、および新規な官能化されたベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドール-11-オンにも関する。

ョーロッパ公開特許第456609号公報には、選択された溶媒の存在下における、1,2,3,4ーテトラクロロベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1ーa] イソインドールー11ーオンとその誘導体の製造方法が開示されている。これらの化合物は、固体状態での蛍光と、改良された屋外耐久性を示す顔料である。そこには、1,2,3,4ーテトラクロロベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1ーa] イソインドールー11ーオン95%とインダントロンブルー5%の組合せが、緑色の蛍光顔料を生み出すことも言及されている。このような系は、生じる新しい色が単に2個の成分の色の和である顔料複合体である。したがって、その色は、混合物の成分間の緊密な相互作用を必要とする、複雑な、分子レベルのエネルギー移動過程によって生成したものではない。

F. W. Harrisらは、ACS Symp. Ser. 132, 39 (1980) の中で、フェニル化ポリイミダゾピロロンの航空宇宙の用途への使用可能性についての研究の一部として、1, 2, 3, 4ーテトラフェニルベンゾ $\begin{bmatrix} 4 \\ 1 \end{bmatrix}$ イミダゾ $\begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ 的挙動については何らの言及もされていない。

たとえば、エレクトロルミネセンスの分野では、Tangらが、きわめて明るいエレクトロルミネセントデバイスを創出するための、増感ルミネセンスの有用性を立証した(J. Appl. Phys 65(9), 3610(1989))。

また、生物学的診断の分野では、たとえばVenerら、Anal. Biochem 198 (1991

)

308-311のように、増感ルミネセンスは、核酸または抗原などのような特別に標的にされた生物学的分子を検出するための、広く普及した高感度の手段として確立されている。

Slobodyanikらによる仕事 (J. Luminescence 29, 309(1984)) は、同一のポリマーに共有結合で結合しているエネルギー供与体とエネルギー受容体の間の、エネルギー移動の記載を提供している。

Kamachiらによる研究 (J. Phys. Chem. 96(4), 1990(1992)) は、コポリマー系の 2 個の単位の間の、エネルギー転移を示し、論じている。

Brinkleyらは、DNAやRNAなどの生物学的分子を検出するのに増感ルミネセンスを使用し、フローサイトメトリーや分析顕微鏡検査技術にも利用できる高分子材料を開示している(国際公開特許第93/23492号公報)。しかし、ポリアザインダセン染料とクマリン染料のみが、蛍光ポリマー微粒子の調製のための蛍光材料として、明確に開示されている。それに加えて、蛍光ポリマービーズの生物学的診断における有用性、蛍光部分を共有結合でポリマー骨格に結合させる可能性のみが指摘され、さらに、この手順はそのような生物学的用途には複雑で不要であるという意見がなされた。したがって、ポリマーに共有結合したホストとゲストを含むポリマー系の詳細な特定の例は開示されておらず、特定の生物学的用途の分野以外での、ホスト/ゲスト材料の有用性のヒントは与えられていない。

したがって、本発明の目的は、蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接に、または架橋基を介して共有結合した固体有機支持材料を含む配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、該ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる、上記の欠点のない配合物を提供することであった。特に、

- a) 強い固体蛍光が付与され、好ましくは発光波長が電磁スペクトルの可視領域 にあり、
- b) 固体蛍光特性を維持しながら、ホストおよびゲスト分子の高い比をポリマー

の一部として組み込むことができ(すなわち、無視できる濃度消光)、

- c) 材料が、紫外および可視領域の両方の波長で励起することができ、
- d) 非常に優れた光安定性が達成でき、
- e) ゲスト分子の選択により、広範囲の発光波長が達成でき(色の調整)、
- f) 高い熱安定性が達成でき、
- g) 溶性および不溶性の蛍光配合物を生成でき、
- i) 蛍光ホストおよびゲスト分子の移行が基本的に除外され、
- 1) 材料の容易な調製、すなわち単一ポット反応が可能である
- ような配合物を提供する。

したがって、蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接に、または架橋基を介して共有結合した、固体有機支持材料を含む配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、該ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物が見出された。

それに加えて、本発明の配合物を調製する方法、その蛍光材料としての用途、 および新規な官能化されたベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインド ール-11-オン類も、同様に見出された。

本発明の第一の実施態様は、蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接に、または架橋基を介して共有結合した、固体有機支持材料からなる配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、前記ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物に関する。

本発明の態様の下では、ホスト分子とは、紫外または昼光領域の適切な放射波 長に暴露されて、エネルギーを吸収するような、好ましくは染料、顔料およびそ れらの誘導体のような固体蛍光有機化合物の群から選択される蛍光分子を意味す る。このエネルギーは、次に、好ましくはほとんど定量的に、共鳴するようにゲ スト発色団に移動する。本発明による配合物の調製に用いるホストモノマーまた は官能化されたホスト分子は、容易に蛍光ポリマー生成反応に参加できるように a .

、反応媒体に対して十分な溶解性を有することが好ましい。反応媒体はコモノマーまたは適切な溶媒でよい。溶解性が低いホストモノマーを用いることもでき

るが、この場合、該モノマーまたは官能化された分子を連続的に溶解する特殊な 装置が必要となることもある。溶解度は、コア構造、置換基、官能基および/ま たは官能基のスペーサーの長さを選択することにより付与できる。

本発明の態様の下で、ゲスト発色団とは、系内の対応するホストの発光領域と少なくとも部分的に重なる吸光領域を有する蛍光性分子を意味する。そこでは、前記ゲスト発色団は、ホスト分子からエネルギーを受け取り、次に、移動したエネルギーを、溶媒中に分子として溶解している同一のゲスト分子の発光波長と同等の波長の放射として放出する。さらに、配合物中のゲスト分子の濃度は、ゲスト分子が互いに会合して局所的なゲスト領域を形成しないが、分子的に溶解しているかのように、ポリマー全体の中に、隔離された実体として存在するような濃度でなくてはならない。本発明による配合物の調製に用いるゲストモノマーまたは官能化されたゲスト分子は、容易に蛍光ポリマー生成反応に参加できるように、反応媒体に対して十分な溶解性を有することが好ましい。反応媒体は、コモノマーまたは適切な溶媒でよい。溶解性が低いゲストモノマーを用いることもできるが、この場合、該モノマーまたは官能化された分子を連続的に溶解する特殊な装置が必要となることもある。溶解度は、コア構造、置換基、官能基および/または官能基のスペーサーの長さを選択することにより付与できる。

以上の記載によると、すべての要件を満たせば、ある発色団が、別々の系で、 ホストまたはゲスト化合物として機能する能力を有することが可能である。

本発明の蛍光配合物は、ホストユニットを有するがゲストユニットがないポリマーや、ゲストユニットを有するがホストユニットがないポリマーの固体発光強度に比べて、非常に高い発光強度で固体蛍光を発する。

本明細書で用いられる「増強率(enhancement factor)」という用語は、蛍光ゲスト部分を含有しない同様なポリマーに比べて、ホストおよびゲスト蛍光部分を含む固体ポリマーのピーク高さ発光強度で表した、増加または減少率(しばしば起こりうる)として定義できる。励起放射波長が同じである限り、比較は真であ

ると考えられる。しかし、当然のことながら、ホスト/ゲスト材料の発光波長は、ゲスト成分のない同一材料に比較して、長波長(低エネルギー)になる。一般に、本発明の増強率はすべて正になり、好ましくは少なくとも1.3、より好

ましくは少なくとも2、最も好ましくは少なくとも20でなければならない。

さらに、本発明の文脈では、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと該ホスト発色 団の蛍光発光スペクトルの重なりの意味は、当業者には明らかである。しかし、 当業者以外の理解を容易にするため、重なりは以下の積分により定義される「ス ペクトルの重なり」を意味し、

$$S = \int_0^{+\infty} f_F(v) f_A(v) dv$$

式中、 $f_F(v)$ は、 $\int_{v}^{+\infty} f_F(v) dv$ がホストの蛍光量子収率に等しくなるように正

規化されており、 ν は波数、 f_{F} は素量で測定したホストの蛍光スペクトル、 f_{A}

はゲストのモル吸光係数のスペクトル分布である。ホトルミネセンスの増強を実現するスペクトル重なりは、通常10より大きく、好ましくは100より大きく、より好ましくは500より大きい。「重なり」の量には最大値がないため、上限は意味がない(すなわち大きければ大きいほどよい)。

本発明の文脈では、「均一な」または「均一に」という用語は、マトリックス すなわちポリマー内の成分(または粒子)が、マトリックス(ポリマーマトリッ クス)内で、均等に、均一にまたは均質に分布または分散しており、好ましくは 理想的な場合、基本的にお互いから等距離であることを意味する。現在の観察に よれば、分布が均一または均質であればあるほど、蛍光特性は良好になるが、そ の理由は、明るい蛍光と弱い蛍光を有する部分の共存が減少し、発光色がゲスト よりもホストに近い部分も減少するからである。そのうえ、凝集の機会が減るの で、均一もしくは均質または均等な分布が好ましい。

本発明の文脈で、「溶解している」という用語は、分子が、与えられたマトリックス内で、遊離され、かつ隔離された実体として存在し、好ましくは、分子が同種の分子間のいかなる相互作用からも自由であり、すなわち完全にマトリック

ス分子に囲まれているように存在することを意味する。通常、マトリックスは液体の有機溶媒であるか、またはポリマーもしくは他の蛍光材料 (ホスト) などの別の化学構造を有する固体材料であり、あるいはポリマーが溶解している粒子である。一般的に、溶解した状態での分子の濃度限界は、分子とマトリックスの会合の性質および/または問題とするゲスト分子間に存在する固有の凝集力に大きく

依存する。したがって、好ましい濃度の普遍的な範囲を定義するのは不可能であ り、それゆえ、たとえば二、三の簡単な実験により、個々に扱わなければならな い。

本発明の蛍光ポリマーのホトルミネセンスの発光極大は、好ましくは約400~約800mm、より好ましくは約420~約780mm、特に好ましくは約420~約750mmの範囲である。

支持材料には、たとえば、懸垂したホストおよびゲスト構造をもつ直鎖状もしくは架橋ポリマー、または表面に懸垂したホストおよびゲスト構造を含有する表面修飾ポリマー構造を包含してよい。

原則として、本発明による配合物には2種の異なる完成形態があり、すなわち、(A)本質的に、ポリマー骨格に直接または架橋基を介して共有結合しているホストおよびゲスト分子を有するポリマーからなる形態と、(B)本質的に、ホストおよびゲスト分子が、支持材料の表面に直接または架橋基を介して共有結合している有機支持材料からなる形態である。

以下の記載は、まず完成形態(B)を扱うが、この形態は、ホストおよびゲスト分子は有機粒子の内部には存在しないので、完成形態(A)と比較して、ホストおよびゲスト分子の消費を低減できるという、さらなる利点を有する。

完成形態(B)の有機支持材料は、不透明、半透明または透明でもよい。透明な支持材料が好ましい。好適な支持材料は、熱硬化性、熱可塑性または構造的に架橋されたプラスチック、ガラス、セラミックスおよび鉱物である。支持材料は、ホストおよびゲスト分子を結合するためにその表面に官能基を含有し、その官能基は、必要な場合、プラズマ処理または場合によっては反応性ガス雰囲気内で

得られる。好ましい支持材料はガラスおよびプラスチックであり、たとえば官能 基を有するプラスチックである。

有機支持材料の官能基は、好ましくは、アミノー、ヒドロキシルー、チオー、カルボキシルー、SO3Hーまたはイソシアナト基からなる群より選ばれる。有機支持材料は、たとえばプラズマ処理により、その表面が修飾されたポリマーでもよいし、天然ポリマーまたは官能基を含むモノマーからの合成ポリマーでもよい。合成ポリマーは、官能基を有する少なくとも1種のモノマーを含むエマルショ

ンポリマーおよびラテックスでもよい。天然ポリマーの例としては、セルロース 、デンプンまたはキトサンのような多糖類であり、Cı~Cィアルキルで部分的に エーテル化されたり、C1~Csアシルで部分的にエステル化されていてもよい。 官能基を有する合成ポリマーは知られており、公知の方法で調製することができ る。合成ポリマーの例をいくつか挙げると、ポリビニルアルコールおよび非置換 または置換オレフィンをコモノマーとしたビニルアルコールのコポリマー;ポリ メタクリル酸、ポリアクリル酸およびポリマレイン酸、ならびにメタクリル酸、 アクリル酸および/またはマレイン酸と、コモノマーとしての非置換または置換 オレフィンとのコポリマー:ポリヒドロキシアルキルアクリラート、ポリヒドロ キシアルキルメタクリラートおよびポリマレイン酸ヒドロキシアルキルエステル 、ならびにメタクリル酸、アクリル酸および/またはマレイン酸のヒドロキシア ルキルエステルと、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリ マー:ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミド、ならびにアクリルアミ ド、メタクリルアミドまたは両方と、コモノマーとしての非置換または置換オレ フィンとのコポリマー;ポリアミノアルキルアクリラートポリアミノアルキルメ タクリラートおよびポリアミノアルキルマレイン酸エステル、ならびにアミノア ルキルアクリラート、アミノアルキルメタクリラート、アミノアルキルマレイン 酸エステル、およびこれらの2種または3種と、コモノマーとしての非置換また は置換オレフィンとのコポリマー:ポリヒドロキシアルキルビニルアルコールま たはポリアミノアルキルビニルアルコール、ならびにヒドロキシアルキルビニル

エーテル、アミノアルキルビニルエーテルまたはその両者と、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマー; ブタジエン、イソプレンまたはクロロプレンからのヒドロキシル化ポリブタジエン類、およびブタジエン、イソプレン、クロロプレンまたはこれらのモノマーの2種もしくは3種と、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマー; ヒドロキシポリスチレンもしくはアミノポリスチレン、クロロメチルポリスチレンおよびポリスチレンスルホン酸、ならびにヒドロキシスチレン、アミノスチレン、クロロメチルスチレン、ポリスチレンスルホン酸またはこれらのモノマーの2種もしくは3種と、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマー; ポリ

グリシジルエーテルおよびヒドロキシアルキル化またはアミノアルキル化ポリグ リシジルエーテル:ならびにヒドロキシル含有モノマーからのポリエステル、ポ リアミドおよびポリウレタンがある。支持材料は、たとえばエポキシ樹脂、メラ ミンーホルムアルデヒド樹脂およびフェノールーホルムアルデヒド樹脂などの熱 硬化性樹脂から構成されていてもよい。適切なオレフィンコモノマーは、たとえ ば、エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、オクテン、塩化ビニル、塩化ビニリ デン、スチレンおよびアクリロニトリルである。支持材料は、たとえば、官能化 されたオレフィン、場合によっては官能化されていないオレフィンモノマーおよ びブタジエン、ジビニルベンゼンまたはジオールジアクリラートもしくはジオー ルジメタクリラートのようなジオレフィン性モノマーとの重合体のような、架橋 ポリマーからできていてもよく、そのために、オレフィンは、上記の官能基含有 オレフィンから選択してもよい。さらに好適なビニルポリマーとしては、ポリビ ニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールおよびポリビニルピリジンならびにビ ニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジンまたはこれらの2種もし くは3種と、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマーが ある。

該ポリマーは、ブロックポリマー、交互ポリマー、グラフトポリマーまたはランダムポリマーでもよい。

ひとつの実施様態と、本発明のさらなる目的においては、本発明による配合物

は、粒子の形態の有機支持材料からできていてもよく、それにより、ホストおよびゲスト分子は、粒子の表面に直接または架橋基を介して共有結合している。

粒子は、平均粒径が $50\,\text{nm}\sim 1$, $000\,\mu$ m、好ましくは $0.1\sim 500\,\mu$ m、より好ましくは $0.1\sim 200\,\mu$ m、最も好ましくは $0.1\sim 100\,\mu$ mであり、特に好ましくは $5\sim 50\,\mu$ mである。粒子は、製造工程により球形または不規則な形状でもよく、緻密でも多孔性でもよい。粒子の大きさは、最終用途の必要条件に相応している。

有機配合物は、たとえばポリマーなどから作った形状品でもよい。形状品の大きさと形状は任意であり、最終用途によって決まる。これらの形状品は、本発明のさらに好ましい実施態様である。形状品用の支持材料の表面は平滑でも多孔性

でもよい。形状品は、すべての複合体構造を包含する。

本発明の非架橋ポリマーの重量平均分子量は、たとえば、ポリスチレン標準を 較正に用いたゲル濾過クロマトグラフィーで測定して、通常 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ 、 好ましくは $10^4 \sim 10^6$ 、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 10^6$ 、そして最も好まし くは $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ gmol⁻¹の範囲である。

表面のホスト発色団の量は、配合物全体に対して、好ましくは0.00001 ~10、より好ましくは0.001~5、さらに好ましくは0.001~3、そして最も好ましくは0.001~2重量%である。

表面のゲスト発色団の量は、配合物全体に対して、好ましくは0.0001 ~5重量%、より好ましくは0.0001~3、最も好ましくは0.0000 1~2重量%である。

ホスト対ゲストの重量比は、 $50:50\sim9995:5$ 、好ましくは $6:4\sim999:1$ 、そしてより好ましくは $70:30\sim999:1$ の範囲である。

ホスト分子およびゲスト分子は、架橋基を介して支持材料に共有結合しているのが好都合である。架橋基は、C、O、SおよびNからなる群より選ばれる、1~60の原子、好ましくは1~30の原子、特に好ましくは1~20の原子を含有していてもよい。架橋基は、特に好ましくは炭化水素残基であり、該炭化水素残基は、O、S、NまたはC(O)基からなる群より選ばれる1個または複数の

ヘテロ原子によって中断されていてもよく、かつ/または前記ヘテロ原子の1個がその末端にあってもよく、好ましくは合計で1~40原子、より好ましくは2~30原子、特に好ましくは3~20原子を含有する。

直接または架橋基を介して支持材料の表面に共有結合しているホスト分子およびゲスト分子は、式1および1aで表すことができ、

$$-X_{1}-(R_{1})_{r}-(X_{2})_{s}-R_{3}-\pi \lambda h \qquad (I),$$

$$-X_{1}-(R_{1})_{x}-(X_{2})_{y}-R_{3}-f \lambda h \qquad (Ia),$$

式中、

 X_1 および X_2 は、それぞれ互いに独立に直接結合を意味し、または X_1 および X_2 は、それぞれ互いに独立に、-O-、-S-、 $-NR_2-$ 、-C(O)O-、

$$-O-C$$
 (O) $-$ 、 $-O-C$ (O) $-O-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-O-SO_2-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-NR_2-C$ (O) $-$ 、 $-C$ (O) $-NR_2-$ 、 $-NR_2-C$ (O) $-O-$ 、 $O-C$ (O) $-NR_2-$ 、 $-NR_2-C$ (O) $-NR_2-C$ を意味し、

各R1は、互いに独立に、二価の架橋基を意味し、

ホストは、一価のホスト分子を表し、

ゲストは、一価のゲスト分子を表し、

 R_2 は、それぞれ互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 C_5 もしくは C_6 シクロアルキルメチルもしくはエチル、フェニル、ベンジルまたは1-フェニル-2-エチルであり、

 R_3 は、それぞれ互いに独立に、直接結合、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン、 C_5 もしくは C_6 シクロアルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレンまたは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレンであり、

rは0または1の数を意味し、sは0または1の数を意味するが、ただしrが0の場合sは0であり、

xは0または1の数を意味し、yは0または1の数を意味するが、ただしxが0の場合yは0である。

アルキルという意味の R_2 は、好ましくは $1\sim 6$ 個、特に好ましくは $1\sim 4$ 個の炭素原子を有する。例のいくつかは、メチル、エチル、n-またはイソープロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルおよびオクチルである。シクロアルキルという意味では、 R_2 は、好ましくはシクロヘキシルであり、シクロアルキルメチルという意味では、シクロヘキシルメチルが好ましい。好ましい実施様態では、 R_2 は、Hまたは $C_1\sim C_4$ アルキルを意味する。

二価の架橋基は、好ましくは炭化水素残基であり、それは好ましくは1~30個、より好ましくは2~20個、最も好ましくは3~20個、そして特に好ましくは3~18個の炭素原子を含有し、非置換であるか、またはC1~C4アルキル、C1~C4アルコキシまたは=0で1回またはそれ以上置換されている。炭化水素残基は、-0-、-S-および-NR2-からなる群より選ばれるヘテ

ロ原子によって1回以上中断されてもよく、 R_z は、好ましくはHまたは $C_1 \sim C$ 4Pルキルである。

二価の架橋基は、直鎖状または分岐状の、 $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンでもよい。例のいくつかは、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、1, 2-、1, 3-もしくは1, 4-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレンおよびオクタデキレンである。

二価の架橋基は、2~12個、好ましくは2~6個、より好ましくは2~4個のオキシアルキレン単位をもち、そしてそのアルキレン部分中に2~4個、好ましくは2個または3個の炭素原子をもつポリオキシアルキレンでもよい。特に好ましくは、2~6個のオキシアルキレン単位をもつポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンである。

二価の架橋基は、たとえば、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレンまたはシクロドデシレンのような、Cs~C12、好ましくはCs~Cs、最も好ましくはCsまたはCsのシクロアルキレンでもよい。

二価の架橋基は、 $C_5 \sim C_{12} -$ 、好ましくは $C_5 \sim C_6 -$ 、より好ましくは $C_5 -$ または $C_6 -$ シクロアルキルー $C_1 \sim C_{12} -$ アルキレンでもよく、最も好ましくは

 C_s - または C_6 - シクロアルキルー C_1 ~ C_4 - アルキレンである。例のいくつかは、 - シクロペンチルー C_n H_{2n} - およびーシクロヘキシルー C_n H_{2n} - であり、 n は 1 ~ 4 の数を意味する。特に好ましいのは、 - シクロヘキシルーC H_2 - である。

二価の架橋基は、 $C_5 \sim C_{12} -$ 、好ましくは $C_5 \sim C_8 -$ 、より好ましくは $C_5 -$ または $C_6 -$ シクロアルカンー $(C_1 \sim C_{12} -$ アルキレン $)_2 -$ でもよく、最も好ましくはー $(C_1 \sim C_4 -$ アルキレン $)_2 -$ である。例のいくつかは、シクロペンタンー $(C_n H_{2n} -)_2$ およびシクロヘキサンー $(C_n H_{2n} -)_2$ であり、ここでnは $1 \sim 4$ の数を意味する。特に好ましいのは、 $-C H_2 -$ シクロヘキサンー $C H_2 -$ である

二価の架橋基は、たとえば、ナフチレンまたはより好ましくはフェニレンなどの、C₆~C₁₄アリーレン、および好ましくはC₆~C₁₀アリーレンでもよい。

二価の架橋基は、 $C_7 \sim C_{20}$ アラルキレンおよび好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレンでもよい。より好ましくは、アリーレンー C_n H_{2n} - であり、ここでアリーレンはナフチレンおよび好ましくはフェニレンを意味し、n は $1 \sim 4$ の数を意味する。例は、ベンジレンおよびフェニルエチレンである。

二価の架橋基は、アレーンー $(C_n H_{2n} -)_2$ ーでもよく、ここでアレーンは、好ましくはナフタレンおよびより好ましくはベンゼンであり、nは $1 \sim 4$ の数である。例は、キシリレンおよびベンゼン $(C H_2 C H_2)_2$ ーである。

 R_3 は、アルキレンとして、好ましくは $1\sim 1\ 2$ 個、より好ましくは $1\sim 6$ 個の炭素原子を含む。特に好ましい例は、メチレン、エチレン、 $1\cdot 2-$ または $1\cdot 3-$ プロピレンおよび1, 2-、1, 3-または1, 4-プチレンである。 R_3 は、アリーレンとして好ましくはフェニレンを、アラルキレンとして好ましくはベンジレンを意味する。

好ましい実施態様において、架橋基は、式 I b:

-C(O)-O-R'-O-C(O)-(R")- (Ib)
から選ばれ、式中、R'は、Cz~Czo、好ましくはCz~Czz、そしてより好ましくはCz~Csアルキレン、フェニレン、ベンジレンまたは2~6個およびより

好ましくは $2 \sim 4$ 個のオキシエチレンおよび/またはオキシプロピレン単位を有するオリゴオキシアルキレンであり、R"は、直接結合、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンを意味する。

ホスト分子は、300~700mmの範囲に吸収波長を有し、400~780mmの範囲で蛍光を発するものから選択されるのが好ましい。

ゲスト分子は、 $380\sim780$ mmの範囲に吸収波長を有し、 $400\sim800$ mm の範囲で蛍光を発するものから選択されるのが好ましい。ゲスト分子が、0.1 ~1 、好ましくは $0.3\sim1.0$ 、より好ましくは $0.5\sim1.0$ および最も好ましくは $0.7\sim1.0$ の蛍光量子収率を有することが好ましい。

ホストおよびゲストモノマー構造の溶解度は、それ自体が容易に溶液重合できるような溶解度であるか、またはバルク重合混合物のコモノマーに容易に溶解するような溶解度であることが好ましい。溶液重合に使用可能な溶媒は、当業者に

は公知である。

完成形態(B)に用いられるゲスト発色団は、好ましくは一価である。前記ゲスト発色団は、それらが蛍光と、ホスト成分の発光波長と少なくとも部分的に重なるような吸収波長とを有する限り、広範囲の発色団から選択することができる

式Ia中のゲストという用語は、好ましくは、キナクリドン、ペリレン、ジケトピロロピロール、フルオレセイン、ローダミン、クマリン、キサンテン、ピレン、オキサジン、オキサゾール、シアニン、フタロシアニン、ポルフィリンおよびスチリル染料からなる群より選ばれる一価の残基である。

より好ましくは、式Ia中のゲストは、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ローダミンおよびペリレンからなる群より選ばれる一価の残基である。

 C6~C18アリール、C3~C12シクロアルキルアルキル、C6~C18アラルキル 、C5~C17ヘテロアラルキル、C1~C18アルキルオキシ、C3~C12シクロア ルキルオキシで置換されていてもよい。置換基アルキルは、直鎖状または分岐状 であってもよく、FまたはC1のようなハロゲンで置換されていてもよい。

置換基の例は、F、C1、Br、X4ル、X4ル、Y1 ロピル、Y4ル、Y4ル、Y4・ル、Y4ルオキシ、Y4 エチルオキシ、Y4 アルオキシ、Y4 アルオキシ、Y4 アルチオ、Y4 アルチャン スチルまたはY5 アルーY6 アンボール、Y7 アルーY7 アルーY8 アルベンジル、Y9 アルベンジルである。

置換基の数は、任意であり、本質的には、合成の可能性および蛍光と吸収に関連した望ましい光学的性質によって決まる。

好ましくは、式Iaのゲストという用語は、以下の式で表される一価の残基からなる群、

および、= N[†] R₀₁₁ R₀₁₂ の基を有する塩を含むローダミン残基の塩から選ばれ、式中、

Rosは結合であって、RorとRosの両方は、独立にHもしくは置換基であるか、またはRorの1個はHであって、他のRor、RosおよびRosは、独立にHもしくは置換基であるか、またはRosは結合であって、他のRorとRosは、独立にHもしくは置換基であり、

Bの1個は結合であり、その他はHまたは置換基であり、

 R_{011} は、H、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルキルまたは非置換もしくは $C_{1} \sim C_{18}$ アルキルで置換されたフェニルもしくはベンジルを意味し、

 R_{09} および R_{010} は、互いに独立に、H、 $C_{1}\sim C_{20}$ アルキルまたは非置換もしくは $C_{1}\sim C_{18}$ アルキルで置換されたフェニルまたはベンジルを意味し、

 R_{012} は、Hまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

それにより、環は、非置換であってもよく、またはF、C1、Br、I、-CN、-NO2、C1 ~ C18 T ν + ν + ν 、C3 ~ C12 シクロアルキル、C6 ~ C18 T9 $-\nu$ 、C5 ~ C17 C7 C7 C10 C10 C17 C17 C17 C18 C17 C17 C18 C17 C18 C18 C17 C18 C18 C18 C19 C1

ラルキル、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルオキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアリールオキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキルアルキルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルオキシ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキルオキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールチオ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアリールチオ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアリールチオ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアルキルチオ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルー $C_1 \sim C_{18}$ アルキルー $C_1 \sim C_1 \sim C_$

より好ましい置換基は、F、C1、Br、x4ル、x4ル、x7ロピル、y7ロピル、y4ル 、x4ルオキシ、x4ルオキシ、x7ロピルオキシ、y4ルオキシ、x4ルチオ、x4ルチオ、x5ルまたはx4ルーx5 x6 x7 x7 x7 x8 x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジル、x9ルボンジルである。

 R_{011} は、好ましくは、直鎖状もしくは分岐状の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または非置換または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されたフェニルもしくはベンジルを意味し、 R_{09} および R_{010} は、互いに独立に、好ましくは、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは非置換もしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されたフェニルもしくはベンジ

• •

ルを意味する。例は、メチル、エチル、ならびにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、フェニル、ベンジル、メチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、メチルベンジル、エチルベンジル、プロピルベンジル、ブチルベンジル、ペンチルベンジル、ヘキシルベンジル、ヘプチルベンジルおよびオクチルベンジルの異性体である。

 R_{012} は、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、そして最も好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルを意味する。

適切な塩は、たとえば、HCl、HBr、HzSO4、酢酸、クロロまたはフルオロ酢酸、プロピオン酸、安息香酸、クロロまたはフルオロ安息香酸のようなカルボン酸、メチルスルホン酸、クロロまたはフルオロメチルスルホン酸、フェニルスルホン酸、トルイルスルホン酸およびクロロまたはフルオロベンゼンスルホン酸のようなスルホン酸のような、無機または有機の酸から誘導してもよい。

式Iaの、より好ましいゲスト部分は、以下の式で表される残基である。

$$C = 0$$

$$C =$$

完成形態(B)に用いられるホスト発色団は、好ましくは一価である。ホスト発色団は、それらが固体蛍光を発し、その発光波長が、系内の対応するゲスト成分の吸収波長と少なくとも部分的に重なる限り、広範囲の発色団から選択することができる。

式Iの一価ホスト残基は、非置換でもよく、またはF、CI、Br、I、

置換基の例は、F、C1、Br、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル、X4ル X4 X4ル X4ル X4ル X4ル X4ル X4ル X4ル X4ル X4ル X5ル X5ル X6ル X7ル X7ル X7ル X8ル X9ル X9ル

置換基の数は、任意であり、本質的には、合成の可能性および蛍光と吸収に関

連した望ましい光学的性質によって決まる。

特に好ましい一価ホスト残基は、ベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イ ソインドールー11-オンから誘導される。

完成形態 (B) に用いられるベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドール-11-オンは、好ましくは一価の残基であり、式 II および II aから選択され、

式中、

ペンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と 縮合していてもよく、自由結合は、コアの多環構造のベンゼン環よりむしろ、これらの環に結合することができ、

置換基の例は、F、C1、Br、X4ル、X4ル、X4ル、Y1ロピル、Y4ル、X4ル、X4ルオキシ、X4ルオキシ、Y4ルオキシ、Y4ルオキシ、Y4ルオキシ、Y4ルチオ、Y4ルチオ、Y4ルギン、Y4ルギン、Y4ルギン Y5 ルーY6 のY7 スチルボンジル、Y7 ルイル、キシリル、Y4 メチルベンジル、Y7 カロロフェニル、Y7 カロロフェニル、Y8 トキシフェニル、Y8 トキシマニル、Y8 メトキシベンジル、Y8 アンボンジル、Y8 アンボンジルである。

1個または2個の環が、隣接する炭素原子と縮合して、二環または三環系を形成することが好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール、 ピリジンおよびピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施態様において、一価のホスト残基は、式 Π_b および Π_c に対応し

式中、

Roi、Roi、Roi、RoiおよびRosは、互いに独立に、H、Cl、Ci~Cis

アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、フェニル、ベンジル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルベンジルを意味する。式 II c o R_{05} は、好ましくはH を意味する。 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} および R_{04} は、特に好ましくは、H、フェニル、ベンジル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルベンジルであり、 R_{05} は特に好ましくはH である。

式」に対応するホスト発色団の好ましい例は、以下のとおりである。

$$C_{e}H_{5}$$
 $C_{e}H_{5}$
 $C_{e}H_{5}$

および

$$-C(O)-O-CH_2CH_2-O-C(O) \\ \hline \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_8H_5 \\ N \\ \hline \\ N$$

完成形態Bによる配合物は、公知の固定法によって調製してもよい。本発明の さらに好ましい実施態様は、表面に官能基を含有する無機または有機の支持材料 を、官能化された蛍光ゲスト発色団および官能化された蛍光ホスト発色団と、同 時に、または二段階の反応で反応させることを特徴とする、完成形態Bによる配 合物の調製方法である。

該反応は、官能化されたホストおよびゲスト化合物を、不活性溶媒に溶解し、

支持材料を加え、適度の温度で、たとえば0~200℃で、好ましくは20~150℃で、混合物を反応させることにより行われる。適した溶媒は、以下に記載する。単離は、既知の濾過法によって実施し、そして洗浄により材料を精製したり、最後に乾燥してもよい。

固定化および架橋基の合成は、当業者にとって公知で文献に記録されている方法によって行うことができる。原則として、ある官能基を別な官能基に変換することが可能であり、たとえば、一CH2OH基を酸化によりカルボン酸に変換したり、カルボン酸をアミドに、またはカルボン酸をハロゲン化物に、アミノ基をイソシアナト基に、アルコールまたはアミンをカーボネートまたはウレタンに変換できる。また、アルコールまたはアミンをハロゲンカルボン酸(たとえば、モノクロロ酢酸またはクロロメチル安息香酸であり、その後ヒドロキシル基またはアミノ基と結合される)と反応させることが可能である。さらに、エポキシド、アジリン、ジオール、ジアミン、ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルおよびジイソシアナートのような二官能性の試薬を用いて、連鎖延長を行うことが可能である。二官能性の試薬を用いる反応は、所望の鎖長の程度により、一段階または多段階となる。架橋基は、支持材料の官能基またはホストおよびゲスト化合物の官能基を介して導入してもよい。

好ましい実施様態と、本発明のさらなる目的では(完成形態(A))、本発明による配合物は、支持材料として、蛍光ホスト分子と蛍光ゲスト分子が直接に、または架橋基を介して共有結合したポリマー骨格を含み、ホストの蛍光励起波長がゲストの吸収波長と少なくとも部分的に重なる。

ホストおよびゲスト化合物と同様に架橋基に関しても、完成形態(B)について記載された遂行と好ましい実施様態が、完成形態(A)に適用されると考えられる。

ポリマーの調製とその固定化は、当業者に公知である。原則として、2種類の 方法を用いることができる。第一の態様では、懸垂したホストおよびゲスト分子 をもつモノマーを重合することが可能である。第二の態様では、懸垂した官能基 をもつポリマーを用い、それを、官能基を含有するホストおよびゲスト分子と反 応させることが可能である。 ホストおよびゲスト化合物は、骨格の構造単位に結合している官能基を介して 結合する。官能基の例は、-OH、-SH、-NHz、-NHRz、-CH=O、 カルボン酸、-SO₃H、エポキシド、ビニルまたはイソシアナトであり、式中 、Rzは、好ましくは、HまたはC₁~C₄アルキルである。

ポリマーは、天然または合成ポリマーから選択できる。天然ポリマーの例とし ては、セルロース、デンプンまたはキトサンのような多糖類があるが、Cı~C₄ アルキルで部分的にエーテル化されたり、Cı~Csアシルで部分的にエステル化 されていてもよい。官能基を有する合成ポリマーは、公知の方法で調製すること ができる。合成ポリマーの例をいくつか挙げると、ポリビニルアルコールおよび 非置換または置換オレフィンをコモノマーとしたビニルアルコールのコポリマー ;ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸およびポリマレイン酸、ならびにメタクリ ル酸、アクリル酸および/またはマレイン酸と、コモノマーとしての非置換また は置換オレフィンとのコポリマー:ポリヒドロキシアルキルアクリラート、ポリ ヒドロキシアルキルメタクリラートおよびポリマレイン酸ヒドロキシアルキルエ ステル、ならびにメタクリル酸、アクリル酸および/またはマレイン酸のヒドロ キシアルキルエステルと、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとの コポリマー;ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミド、ならびにアクリ ルアミド、メタクリルアミドまたは両方と、コモノマーとしての非置換または置 換オレフィンとのコポリマー;ポリアミノアルキルアクリラート、ポリアミノア ルキルメタクリラートおよびポリアミノアルキルマレイン酸エステル、ならびに アミノアルキルアクリラート、アミノアルキルメタクリラート、アミノアルキル マレイン酸エステル、およびこれらの2種または3種と、コモノマーとしての非 置換または置換オレフィンとのコポリマー;ポリヒドロキシアルキルビニルアル コールまたはポリアミノアルキルビニルアルコール、ならびにヒドロキシアルキ ルビニルエーテル、アミノアルキルビニルエーテルまたはその両者と、コモノマ ーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマー:ブタジエン、イソプレ ンまたはクロロプレンからのヒドロキシル化ポリブタジエン類、およびブタジエ ン、イソプレン、クロロプレンまたはこれらのモノマーの2種もしくは3種と、 コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマー:ヒドロキ

シポリスチレンもしくはアミノポリスチレン、クロロメチルポリスチレンおよびポリスチレンスルホン酸、ならびにヒドロキシスチレン、アミノスチレン、クロロメチルスチレン、ポリスチレンスルホン酸またはご換オレフィンとのコポリマー;ポリグリシジルエーテルおよびヒドロキシアルキル化またはアミノアルキル化ポリグリシジルエーテル;ならびにヒドロキシル基含有モノマーからのポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタンがある。ポリマーは、たとえばエポキシ樹脂、メラミンーホルムアルデヒド樹脂およびフェノールーホルムアルデヒド樹脂などの熱硬化性樹脂から構成されていてもよい。適切なオレフィンコモノマーは、たとえば、エテン、プロペン、プテン、ペンテン、オクテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレンおよびアクリロニトリルである。さらに好適なビニルポリマーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールおよびポリビニルピリジンならびにビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジンまたはこれらの2種もしくは3種と、コモノマーとしての非置換または置換オレフィンとのコポリマーがある。

該ポリマーは、たとえば、官能化されたオレフィンの重合体、場合によっては 官能化されていないオレフィンモノマーと、ブタジエン、ジビニルベンゼンまた はジオールジアクリラートもしくはジオールジメタクリラートのようなジオレフ ィンモノマーとの重合体のような、架橋ポリマーから構成されていてもよい。

本発明のポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン標準を較正に用いたゲル 濾過クロマトグラフィーで測定して、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ 、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 10^6$ 、そして最も好ましくは $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \, \text{gmo}^{1-1}$ の範囲である。

ホスト対ゲスト構造単位の重量比は、50:50~9995:5、好ましくは 6:4~999:1、より好ましくは70:30~999:1の範囲である。

(ホスト構造単位とゲスト構造単位の和):非蛍光構造単位の重量比は、実際に 実施される用途に依存するので、100:0~1:999という広い範囲の他に は定義された好ましい比はない。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、 発色団構造単位の非蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~100: 0、好ましくは50:50~100:0、そしてより好ましくは80:20~100:0である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、発色団構造単位の非蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~1:999、より好ましくは10:90~1:999、そしてより好ましくは5:95~1:990である。

本発明の重合体配合物の一つの実施態様において、および本発明のさらなる目的としては、ポリマーは粒子の形態でもよく、これはポリマーを粉砕するか、乳 化重合により得られる。

粒子は、平均粒径が $50\,\text{nm}\sim 1$, $000\,\mu$ m、好ましくは $0.1\sim 500\,\mu$ m、より好ましくは $0.1\sim 200\,\mu$ m、最も好ましくは $0.1\sim 100\,\mu$ m、そして特に好ましくは $5\sim 50\,\mu$ mである。粒子は、製造工程により、球形または不規則な形状でもよく、緻密でも多孔性でもよい。粒子の大きさは、最終用途の要件に相応している。

ポリマーに結合するホストおよびゲスト分子は、一官能性または多官能性のホストおよびゲスト分子から誘導してもよい。好ましくは、該分子は、一官能性から三官能性であり、特に好ましくは一官能性または二官能性である。

ポリマーは、ホスト分子の一価および/または二価残基が共有結合しているモノマー単位、ならびにゲスト分子の一価および/または二価残基が共有結合しているモノマー単位、および場合によっては他のコモノマー単位から構成されていてもよい。

ホストを含有するモノマー単位(kと表示)は、0.0005~0.9995 の広い範囲で存在することができる。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、ホスト発色団構造単位の非蛍光構造単位に対する好ましい比は、0.2~0.9995である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、ホスト発色団構造単位の好ましい比は、0.05~0.2である。

ゲストを含有するモノマー単位 (mと表示) は、好ましくは0.0005~0.5、より好ましくは0.001~0.2、そして最も好ましくは0.001~0.05の範囲で存在することができる。非蛍光モノマー単位 (nと表示) は、0~0.999の広い範囲で存在することができる。色の強さと蛍光の両方が求

められる用途では、非蛍光構造単位の好ましい比は、0.0005~0.2である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、非蛍光構造単位の好ましい比は、0.8~0.9995であり、

k、mおよびnは、典型的にはk+m+n=1を満たすように選択される。

前記ポリマーは、式IIIの繰り返し構造単位、および式III a の繰り返し構造単位からできていてもよく、

または、式 III bもしくは III cの繰返し架橋単位から構成されていてもよく、単独でも、式 III および III aの構造単位のどちらかまたは両方と組み合わされていてもよく、

式中、

Aは、三価の有機残基であり、

A1は、A基と同一か、または異なる三価の残基であり、

Azは、三価の有機残基であり、

A3は、A2基からの三価の有機残基であり、

ホストは、さきに定義したとおり、直接または架橋基を介して共有結合している 一価または二価の蛍光ホスト発色団であり、そして

ゲストは、さきに定義したとおり、直接または架橋基を介して共有結合している 一価または二価の蛍光ゲスト発色団であり、

ホストの蛍光励起波長は、少なくとも部分的にゲストの吸収波長に重なり、AとA1は共重合可能であり、A2とA3は共重合可能であり、AとA1は、組み

合わせて用いられるとき、Az、Azまたはその両方と共重合可能である。

ポリマーは、さらに、式IIIdの構造単位を含有していてもよく、

$$-A_4-$$
 (IIId)

式中、A4は、A~A3と共重合可能な、同一または異なる二価の残基を意味する。

A、A₁、A₂、A₃およびA₄は、オレフィン、ジーまたはトリオレフィンのようのような多オレフィン、ジオールおよびトリオールのような多価アルコール、ジアミンおよびトリアミンのようなポリアミン、ジまたはトリイソシアナートのようなポリイソシアナート、ジおよびトリカルボン酸のようなポリカルボン酸およびジおよびトリエポキシドのようなポリエポキシドからなる群より選ばれるモノマーから誘導してもよい。

式IIIまたはIIIbの構造要素それぞれの、他の構造単位に対する重量比は、実際に実施される用途に依存するので、 $9995:5\sim5:9995$ という広い範囲の他には定義された好ましい比はない。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、構造単位IIIに対する他の構造単位の好ましい比は、 $20:80\sim9995:5$ 、好ましくは $50:50\sim9995:5$ 、そしてより好ましくは $50:50\sim9995:5$ 、そしてより好ましくは $50:50\sim9995$ 、そしてより好ましくは $5:95\sim5:9995$ 、そしてさらに好ましくは $5:95\sim5:9995$ である。

ゲストの量は系に依存するので、定義された比はない。一般的に、式 Π_a または Π_c の構造要素は、それぞれ、ポリマーの $0.05\sim50$ 重量%、好ましくは $0.1\sim5$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim5$ 重量%、最も好ましくは $0.1\sim3$ 重量%の量で存在してもよい。

好ましい実施様態において、本発明によるポリマーは、式IVの繰り返し構造単位、式IVaの繰り返し構造単位、および場合によっては式IVの繰り返し構造単位を含有し、

式中、

X₁およびX₂は、それぞれ互いに独立に、直接結合を意味するか、またはX₁およびX₂は、それぞれ互いに独立に-O-、-S-、-NR₂-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-O-C(O)-、-O-SO₂-O-、-O-SO₂-O-、-O-SO₂-O-、-NR₂-C(O)-、-C(O)-NR₂-、-NR₂-C(O)-NR₂-、-NR₂-C(O)-O-、O-C(O)-NR₂-、-NR₂-C(O)-NR₂-、-NR₂-SO₂-、-SO₂-NR₂-、-NR₂-SO₂-O-、O-SO₂-NR₂-または-NR₂-SO₂-NR₂-を意味し、

R1は、二価の架橋基を意味し、

ゲストは、一価の蛍光ゲスト発色団を意味し、

ホストは、一価の蛍光ホストを意味し、その蛍光発光波長は少なくとも部分的に 該ゲストの吸収波長と重なり、

 R_2 は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 C_5 または C_6 シクロアルキル、 C_5 または C_6 シクロアルキルメチルもしくはエチル、フェニル、ベンジルまたは1- フェニルー2- エチルを意味し、

R₃は、直接結合、C₁~C₁₈アルキレン、C₅またはC₆シクロアルキレン、C₆ ~C₁₀アーリレンまたはC₇~C₁₂アラルキレンを意味し、

rは、それぞれ互いに独立に、0または1の数を意味し、sは、それぞれ互いに

独立に、0または1の数を意味するが、ただしsが0の場合rは0であり、R4およびR5は、それぞれ互いに独立に、H、C1~C6アルキル、C6~C10アリールまたはC7~C12アラルキルを意味し、

R₆は、Hまたは-C(O)O-R₁₁基を意味し、

 R_7 は、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキルを意味し、

Rs は、H、F、C1、CN、C1~C6アルキルまたはC6~C10アリールを意味し、

R₉は、H、C₁~C₆アルキルまたは-C(O)O-R₁₁を意味し、

 R_{10} は、H、 C_{1} ~ C_{6} アルキル、 C_{6} ~ C_{10} アリール、 C_{7} ~ C_{12} アラルキル、イミダゾリル、ピロリドニル、F、C I 、C N または- X_{1} - $(R_{1})_{r}$ - $(X_{2})_{s}$ - H 基を意味し、そして

 R_{11} は、H、K、 N_a 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ヒドロキシアルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニル、ベンジルまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルベンジルを意味する。

X1、X2、R1、R2、R3、r、s、ホストおよびゲストに関して、完成形態(B)に関して前述した意味と好ましい実施様態が、完成形態(A)にも有効である。

 R_4 および R_5 は、アルキルとしては、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチル、エチル、n-またはイソープロピルおよびn-、イソーまたはt-ブチルを意味し;アリールとしては、好ましくはナフチルまたはフェニルを意味し;そしてアラルキルとしては、好ましくはベンジルを意味する。特に好ましい R_4 はHであり、 R_5 はHまたはメチルである。

 R_6 は、好ましくは、H、-C(〇)〇Hまたは-C(〇)〇 $-C_1\sim C_4$ アルキルを意味する。

 R_7 は、アルキルとしては、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチル、エチル、n-またはイソープロピルおよびn-、イソーまたはt-プチルを意味し;アリールとしては、好ましくはナフチルまたはフェニルを意味し;そしてアラルキルとしては、好ましくはベンジルを意味する。特に好ましい R_7 は、Hで

ある。

 R_8 は、アルキルとしては、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチル、エチル、n-またはイソープロピルおよびn-、イソーまたはt-ブチルを意味し;アリールとしては、好ましくはナフチルまたはフェニルである。特に好ましい R_8 は、H、 C_1 、 C_N 、フェニルまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

 R_9 は、アルキルとしては、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチル、エチル、n-またはイソープロピルおよびn-、イソーまたはt-プチルを意味する。-C(O)O-R₁₁基では、R₁₁は、好ましくは、Hまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルを意味し、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルを意味し、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルである。特に好ましい R_9 は、H、-C(O)OHまたは-C(O)O $-C_1 \sim C_4$ アルキルである。

 R_{10} は、アルキルとしては、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチル、エチル、n-またはイソープロピルおよびn-、イソーまたはt-プチルを意味し、アリールとしては、好ましくはフェニルまたはナフチルを意味し、アラルキルとしては、好ましくはベンジルを意味する。 R_{10} は、好ましくは、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ピロリドニル、F、 C_1 、 C_1 C_4 C_4 C_5 C_6 C_6 C

式IVの構造要素の、他の構造単位に対する重量比は、実際に実施される用途に依存するので、9,995:5~5:9,995という広い範囲の他には定義された好ましい比はない。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、構造単位IVの他の構造単位に対する好ましい比は、20:80~9,995:5、好ましくは50:50~9,995:5、そしてより好ましくは80:20~9,995:5である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、発色団構造単位の非蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~5:

9,995、より好ましくは $10:90\sim5:9$,995、そしてさらに好ましくは $5:95\sim5:9$,995である。

ゲストの量は系に依存するので、定義された比はない。一般的に、式IVaの構造要素は、ポリマーの0.05~50重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~5重量%、最も好ましくは0.1~3重量%の量で存在してもよい。

式Vの構造要素の、蛍光構造単位に対する重量比は、実際の実用用途に依存するので、0:999~99:1という広い範囲の他には定義された好ましい比はない。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、構造単位Vの蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~0:100、好ましくは10:90~0:100、そしてより好ましくは5:95~0:100である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、式Vの構造要素の蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~999:1、好ましくは50:50~999:1、そしてより好ましくは80:20~999:1である。

式IV、 IV_a および場合によってはVの構造要素をもつポリマーは、多官能モノマーと組み合わせて架橋されていてもよく、ポリマー100gに対し、たとえば $0.01\sim80$ 重量%、好ましくは $0.1\sim60$ 重量%のこれらのモノマーで架橋されていてもよい。ポリマーの種類により、少なくとも三官能のカルボン酸、イソシアナート、アルコール、アミン、ビニル化合物またはエポシキドを用いてもよい。さらに、少なくとも2個のオレフィン性(エチレン性)不飽和基を含有する残基を利用してもよい。エチレン性不飽和架橋剤は、ジビニルベンゼン、ビ(ジメチルマレインイミジル)ーメチレンまたは-エチレンのようなビ(ジメチルマレインイミジル)ーメチレンまたは-エチレンのようなビ(ジメチルマレインイミジル)カメテレンまたは-エチレンのようなビ(ジメチルマレインイミド)アルキレン、アクリル酸またはメタクリル酸と、好ましくはジオールからテトロールのポリオール、および好ましくはジアミンからテトラミンのポリアミンそれぞれとの、エステルまたはアミドからなる群より選ばれる。

好ましいエチレン性不飽和架橋剤は、アクリル酸またはメタクリル酸と、特に好ましくは2~12個、非常に好ましくは2~8個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂環式-脂肪族の、ジオールからテトロールおよびジアミンからテトラミンとのエステルからなる群より選ばれる。これらのジオールの例のいくつか

は、エチレングリコール、1.2-または1.3-プロパンジオール、1.2-、1.3-および1.4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオー ル、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、シクロヘキサンジ オール、ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのようなアルキレンジオール、 好ましくは2~100のアルキレンジオール単位、より好ましくは2~50アル キレンジオール単位、および最も好ましくは2~20アルキレンジオール単位を 有する、好ましくはCz~Cεアルキレンジオールからのポリオキシアルキレンジ オール、たとえば、ポリエチレンジオール、ポリポリプロピレンジオール、ポリ ブチレンジオールおよびポリエチレン/ポリプロピレンジオール、さらに1,1, 1ートリヒドロキシメチルエタンまたはープロパン、ペンタエリトリトールおよ びジペンタエリトリトールである。ポリアミンの例のいくつかは、エチレンジア ミン、1,3-および1,3-プロパンジアミン、1,2-、1,3-および1 . 4ーブタンジアミン、1. 6-ヘキサンジアミン、ジエチレントリアミン、ト リエチレンテトラミン、シクロヘキサンジアミン、(アミノメチル)シクロヘキ サンアミン、イソホロンジアミンならびにジ (アミノメチル) シクロヘキサンで ある。

本発明の好ましい実施様態において、ポリマーは、式VIおよびVIaの構造要素を含有し、

式中、R12は、Hまたはメチルであり、X1、X2、R1、R3、ゲスト、ホスト、rおよびsは、好ましい実施様態も含めて上記と同じ意味を有し、そして場合によっては式Vの構造要素を含む。

式VIおよびVI a の構造要素中の $-X_1-(R_1)_r-(X_2)_s-R_3-基は、好ましくは、<math>-C$ (O) -O-、-C (O) -O-C2 \sim C6rルキレン-O-C (O) -

式IV、 IV_a またはVI、 VI_a および場合によってはVの構造要素をもつポリマーは、さらに少なくとも二官能性のモノマーで架橋されていてもよい。

式IVおよびIVa、またはVIおよびVIaの構造要素、ならびに場合によっては式 Vの構造要素をもつポリマーは、さらに式VIIと同一または異なる構造要素を含 んでいてもよく、

式中、R12、X1、X2、R1、R3、rおよびsは、好ましい実施様態も包含して、上記と同じ意味を有する。これらの構造要素は、ホスト基およびゲスト基が、ポリマーの懸垂した基とホストおよびゲスト分子それぞれにある官能基との間の反応で、ポリマーに導入される場合に、特に存在する。

式IVおよUIVa、またはVIおよUVIaの構造要素、ならUIに場合によっては式Uの構造要素をもつポリマーは、好ましくは、式Uの好ましい単位として、式UI UIと同一または異なる構造要素を含有していてもよく、

式中、

R12は、Hまたはメチルを意味し、

 R_{13} は、H、 $C_{1}\sim C_{4}$ アルキル、 $C_{1}\sim C_{4}$ アルコキシ、-C N、 C_{1} 、フェニル、ピロリドニル、ピリジニル、イミダゾリル、-C (O) O R_{14} または-C (O) -N R_{15} R_{16} を意味し、

 R_{14} は、Hまたは $C_{1}\sim C_{18}$ ー、そして好ましくは $C_{1}\sim C_{12}$ アルキルを意味し、 R_{15} および R_{16} は、互いに独立に、Hまたは $C_{1}\sim C_{12}$ ー、そして好ましくは $C_{1}\sim C_{6}$ アルキルを意味する。

式IVおよびIVa、またはVIおよびVIaの構造要素、ならびに場合によっては式 Vまたは式VIIIと同一または異なる構造要素をもつポリマーは、さらに、式IXま たはXの構造要素を、架橋剤の好ましい単位として含有していてもよく、

式中、

Rizは、Hまたはメチルを意味し、

 X_3 は、-O-、-NH-または-N($C_1\sim C_4$ アルキル)-を意味し、 R_{17} は、 $C_2\sim C_{12}-$ 、そして好ましくは $C_1\sim C_6$ アルキレン、シクロヘキシレン、シクロヘキサンジメチレン、フェニレンを意味し、または X_3 が-O-を意味し、 R_{17} が $C_2\sim C_6$ アルキレン-($C_2\sim C_6$ アルキレン-O-)_{2~20} $-C_2\sim C_6$ アルキレンを意味する。

重合体および前述の好ましい重合体は、さらに、たとえば式XIと同一または異なるイオン構造要素を含有していてもよく、

式中、

R12は、Hまたはメチルを意味し、

R18は、Hを意味し、R19は、-C(O)OR20、-SO3R20、-C6H4-COOR20、-C6H4-SO3R20、-C6H4-R21または-C(O)-X4-C2~

C₆アルキレン-R₂₂を意味し、

X₄は、-O-または-NH-を意味し、

 R_{18} および R_{19} は、互いに独立に、-C(O)O R_{20} または-C(O) $-X_{4}$ - C_{2} ~ C_{6} アルキレン $-R_{22}$ を意味し、

Rzoは、アルカリ金属、好ましくはLi、NaまたはKを意味し、

Rziは、アンモニウム基またはアンモニウムメチル基を意味し、

Rzzは、アンモニウム基を意味する。

アンモニウム基またはアンモニウム基中のアンモニウムは、第一級、第二級または第三級アミン基から誘導してもよく、第四級アンモニウム基が好ましい。アンモニウム基またはアンモニウム基中のアンモニウムは、式XIIに対応し、

$$-^{+}NR_{23}R_{24}R_{25}$$
 (XII)

式中、

 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ - 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、 C_5 または C_6 シクロアルキル、フェニル、ベンジル、1-フェニルー2-エチルであり、または R_{23} および R_{24} が一体になって、テトラメチレン、ペンタメチレンまたは $-CH_2-CH_2-$ CH2-であり、 R_{26} は、上記と同じ意味を有する。

適切な対アニオンは、たとえばカルボン酸、スルホン酸およびハロゲン水素酸のような、無機酸または有機酸から誘導できる。好ましい対アニオンは、塩化物または臭化物である。

前述の重合体および好ましい重合体は、特に乳化重合体を包含するときは、さらに、たとえば-C(O)OHまたは-SO3Hのような酸性基を有する構造要素を含んでいてもよい。

酸性基を有する構造要素は、式XIIIに対応し、

$$\begin{array}{cccc}
 & R_{12} \\
 & -C & -C \\
 & | & | \\
 & R_{27} & R_{26}
\end{array} \tag{XIII}$$

式中、

R12は、Hまたはメチルを意味し、

 R_{27} は、Hを意味し、 R_{26} は、-C(O)OH、-SO₃H、-C₆H₄-COOHまたは-C₆H₄-SO₃Hを意味し、または R_{26} および R_{27} は、-C(O)OHを意味する。

アミノ基または酸性基をもつポリマーは、水溶性であるのが好ましく、または

モノマーを分散し、かつ/または溶解するために乳化重合により調製してもよい。

他の好ましい実施様態において、本発明によるポリマーは、二官能のホスト分子および/またはゲスト分子と架橋されていてもよい。これらのポリマーは、式 XIV、XIV $_a$ またはその両方の繰返し構造要素を、単独で、または式 IV、IV $_a$ もしくはその両方の構造要素と組み合わせて含んでいてもよく、

式中、

 R_1 、 R_3 、 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、r、s、-ホストーおよびーゲストーは、好ましい 実施様態も包含して、前述の意味を有する。

式XIVの構造要素の、他の構造単位に対する重量比は、実際に実施される用途に依存するので、9,995:5~5:9,995という広い範囲の他には定義された好ましい比はない。色の強さと蛍光の両方が求められる用途では、構造単位XIVの他の構造単位に対する好ましい比は、20:80~9,995:5、好ましくは50:50~9995:5、そしてより好ましくは80:20~9995:5である。蛍光が望まれるが、色の強さは求められない場合には、発色団構造単位の非蛍光構造単位に対する好ましい比は、20:80~5:9.995、

より好ましくは $10:90\sim5:9$, 995、そしてさらに好ましくは $5:95\sim5:9$, 995である。

ゲストの重量は、系に依存するので、定義された比はない。一般的に、式XIVaの構造要素は、ポリマーの $0.05\sim50$ 重量%、好ましくは $0.1\sim5$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim5$ 重量%、最も好ましくは $0.1\sim3$ 重量%の量で存在してもよい。

式XIVおよUXIV0 の一方またはその両方の構造要素を有する、上記の架橋ポリマーは、式IV、IV0 、V0 、V1II1、IX0 、X1 、XII1 およU1II1 の構造要素を、単独で、もしくはこれらの構造単位の少なくとも 2 個のあらゆる組合せで含有していてもよく、または式V0 、IX1 およU1II1 ならびにさらにIX0 、IX1 、IX1 はU1 、IX1 はU2 によっしい残基の構造要素を、単独で、またはこれらの構造単位の少なくとも 2 個のあらゆる組合せで含有していてもよい。

式XIVaの構造要素の好ましい例は、以下のとおりである。

$$\begin{array}{c} H \\ CH_2 \\ CH_2$$

ホスト発色団の好ましい二価の残基は、式Wに対応し、

$$-A_{6} + A_{7} + A_{7}$$
(XV)

式中、

ベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と 縮合していてもよく、自由結合は、コアの多環構造のベンゼン環よりむしろ、こ れらの環に結合することができ、

芳香環は、非置換であるか、またはF、C1、Br、-CN、-NO2、C1 \sim C18 r ν 18 r ν 18 r ν 2 r ν 4 r ν 5 r ν 6 r ν 7 r ν 7 r ν 7 r ν 8 r ν 9 r0 r ν 9 r

アリール、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_5 \sim C_1$ フヘテロアラルキル、C1~C18アルキルオキシ、C3~C12シクロアルキルオキ シ、C6~C18アリールオキシ、C5~C17ヘテロアリールオキシ、C3~C12シ クロアルキルアルキルオキシ、Co~C18アラルキルオキシ、Co~C17ヘテロア ラルキルオキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、 C_6 ~C18アリールチオ、C1~C17ヘテロアリールチオ、C1~C12シクロアルキル アルキルチオ、C6~C18アラルキルチオ、C5~C17ヘテロアラルキルチオ、C ı~CısアルキルーSO-もしくは-SOz、C₃~Cızシクロアルキル-SO-もしくは-SOz、Cε~Cıεアリール-SO-もしくは-SOz、Cs~Cıァヘテ ロアリールーS〇-もしくはーSO2、C3~C12シクロアルキルアルキルーSO ヘテロアラルキルーSO-もしくは-SO2、炭素数2~30個の第二級アミノ 、および炭素数2~20個のアルコキシアルキルで置換されており、脂環式およ び芳香族の残基(置換基)も、たとえば、F、C1またはBrのようなハロゲン 、-CN、-NO₂、 $C₁ \sim C₁₈ アルキル、<math>C₃ \sim C₁₂$ シクロアルキル、 $C₆ \sim C₁₈$ アリール、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_5 \sim C_1$ ヮヘテロアラルキル、C1~C18アルキルオキシ、C3~C12シクロアルキルオキ シ、C₆~C₁₈アリールオキシで置換されていてもよく、A₆およびA₇は、直接 結合または二価の有機基を意味する。

置換基の例は、F、C1、Br、X4 ν 0、Y4 ν 0、Y5 ν 1、Y5 ν 0、Y5 ν 1、Y5 ν 1、Y5 ν 1、Y5 ν 1、Y5 ν 1、Y5 ν 1、Y5 ν 2 、Y5 ν 3 が Y5 ν 4 が Y5 ν 5 が Y6 が Y7 が Y7 が Y8 が Y9 が

1個または2個の環が、隣接する炭素原子と縮合して、二環または三環系を形成することが好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジンおよびピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施様態において、AoおよびA,は、式XVIに対応し、

$$-X_1 - (R_1)_r - (X_2)_s - R_3 - (XVI)$$

式中、

 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、r および s は、好ましい実施様態も含めて上記と同じ意味を有している。

好ましい実施様態において、二価のホスト残基は、式XVIIおよびXVIIaに対応 し、

式中、

好ましい実施様態において、前記AsおよびArの基は、以下の式から選択されてもよく、

-C (O) -O-R' -O-C (O) -(R") -および-C (O) -NH -R'-NH-C (O) -(R") -

式中、R'は、 $C_2 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ 、そしてより好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルキレン、フェニレン、ベンジレン、または好ましくは $2 \sim 6$ 個、そしてより好ましくは $2 \sim 4$ 個のオキシエチレンおよび/またはオキシプロピレン単位を有するオリゴオキシアルキレンであり、R"は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンを意味し、u は、0 または1 を意味する。

式XIVに対応するホスト発色団残基の例のいくつかを、以下に示す。

本発明の他の好ましい実施様態において、本発明によるポリマーは、ホストコ ア構造の 1 個の環に架橋基を介して共有結合している 2 個または 3 個の官能基を、それ自体で有する官能性ホストモノマーを含有していてもよい。したがって、式 III、III a、III b および III c の繰返し構造単位を有するポリマーは、III e 、III f またはその両方の繰返し架橋単位をさらに含有していてもよく、あるいは III b の場合には、すべての単位を含んでいてもよく、



式中、

 A_8 は、 $A\sim A_4$ の基と共重合可能な三価または四価の有機残基であり、 そして

ホストは、先に定義したとおり、一価の蛍光ホスト発色団である。

前記ホスト発色団の好ましい二価および三価の残基は、式XXVおよびXXVa に対応していてもよく、

式中、

ベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と 縮合していてもよく、

シクロアルキルアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルチオ、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ テロアラルキルチオ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ テロアリールーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアリールーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキルーSO-6しくは $-SO_2$ 、 $C_5 \sim C_{17} \sim 7$ ロアラルキル SO-6 しくは SO_2 、S 大変数2 SO_2 のの第二級アミノ、および炭素数2 SO_3 の個のアルコキシアルキルで置換されており、前記脂環式および芳香族残基(置換基)も、たとえば、 SO_4 によたは SO_4 のようなハロゲン、 SO_5 の SO_7 に変換基)も、たとえば、 SO_7 によたは SO_7 になって、 SO_7 にな

A。は、三価または四価の有機基を意味する。

-R₃₁-(X₄)_a-R₃₂-(X₅)_b

置換基の例としては、F、C1、Br、X5 μ 0、Y5 μ 0、Y5 μ 0、Y5 μ 0、Y5 μ 0、Y5 μ 0 といれまし、Y5 μ 1 ないれまし、Y5 μ 1 ないれまし、Y5 μ 1 ないまたはエチ μ 1 Y6 のY7 にはエチ μ 1 Y7 にはエチ μ 2 のY7 にはエチ μ 4 のY7 にはエチ μ 5 のY7 にはエチ μ 7 のY9 にはエチ μ 9 のY9 には、Y9 には、Y

1個の環が隣接炭素原子と縮合して、二環式系を形成することが好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジンおよびピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施様態において、 A_a は、式XXVIおよびXXVIaに対応し、

$$-R_{31} x_{6} R_{33} x_{7}$$

$$-R_{31} x_{6} R_{33} x_{7}$$
(XXVIa)

(XXVI),

式中、

(a) R_{31} は、直接結合、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンであり;

 R_{32} は、aが1でbが2の場合、 $C_{2}\sim C_{12}$ アルキルトリイル、フェニルトリイルまたはベンズトリイルを意味し、aが1でbが3の場合、 $C_{2}\sim C_{12}$ アルキルテトライル、フェニルテトライルまたはベンズテトライルを意味し:

X₅は、O、S、NHNC(O)OまたはC(O)NH、

$$OC(0) - CH - CH_{\frac{1}{2}} - OC(0) - C(CH_{\frac{1}{2}}) - CH_{\frac{1}{2}} - HNC(0) - CH_{\frac{1}{2}} - HNC(0) - C(CH_{\frac{1}{2}}) - CH_{\frac{1}{2}} - CH_{\frac{1}{2}}$$

であり、あるいは、

- (b) R_{32} は、結合であり、aは0でbは2または3であり、 X_5 は上記の意味を有し、 R_{31} は、bが2の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルトリイル、フェニルトリイルまたはベンズトリイルであり、bが3の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルテトライル、フェニルテトライルまたはベンズテトライルであり;
- (c) R_{31} は、直接結合、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンであり:

X₆は、NまたはC(O)Nであり;

 R_{33} は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンであり;

である。

アルキレンという意味での R_{31} および R_{33} は、好ましくは $2\sim8$ 個、そしてより好ましくは $2\sim4$ 個の炭素原子を含有する。アルキルトリイルという意味での R_{32} は、好ましくは $2\sim8$ 個、より好ましくは $2\sim6$ 個、そして最も好ましくは $2\sim4$ 個の炭素原子を含有する。

好ましい実施様態において、二価ホスト残基は、式XXVIIおよびXXVIIaに対応

し、

式中、

 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} および R_{05} は、互いに独立に、H、 C_1 、 C_1 ~ C_{18} アルキル、 C_1 ~ C_{18} アルコキシ、フェニル、ベンジル、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェニルまたは C_1 ~ C_{12} アルキルベンジルを意味し、 A_8 は、式XWIまたはXWIaに対応する。 R_{05} は、好ましくはHを意味する。

好ましい実施様態において、As基は、以下から選択されてもよい。

好ましい例のいくつかは、以下の基からの残基である(Phはフェニルを意味する)。

本発明によるポリマーは、ランダム、ブロック、グラフトまたはエマルション ポリマー (ラテックス) でもよい。

ポリマーの調製とその固定は、当業界に公知である。そのような方法の一つは、懸垂したホストおよびゲスト分子をもつモノマーを重合するものであるのに対し、他の方法は、懸垂した官能基をもつポリマーを用い、それらを、やはり官能基を有するホスト分子およびゲスト分子と反応させるものである。

本発明のさらに好ましい実施様態は、ホスト/ゲストのどのような組合せにおいても、式WIII、XIX、XX、XXIおよびXXVIIIの化合物を、単独またはコモノマーとともに反応させることを包含する、本発明によるポリマーの調製法であり、

(XIX)

A'2ーホスト

式中、

A'」は、一価の官能基または重合可能な基であり、

A',は、A',と共反応可能な一価の官能基または重合可能な基であり、

A' $_{1}$ は、A' $_{1}$ およびA' $_{2}$ と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A'₄は、A'₁、A'₂およびA'₃と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A', は、A', A', A', A', およびA', と共反応可能な、一価の官能基また は重合可能な基であり、

cは2または3であり、そして

ゲストおよびホストは、先に記載された意味を有し、ここでA'ı、A'z、A'³およびA'4は、直接か、または架橋基を介してホストおよびゲストのコア構造に結合している。

本発明のさらに好ましい実施態様は、それぞれ、直接または架橋基を介して共有結合している官能基、または重合可能な基を含有する繰返し構造要素を有するポリマーを、ホスト/ゲストのどのような組合せにおいても、式XVIII、XIX、XXおよびXXIの化合物と単独またはコモノマーとともに反応させる、完成形態(A)のポリマーの製造法であり、

式中、

A'ıは、一価の官能基または重合可能な基であり、

A'zは、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基

または重合可能な基であり、

A'3は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A', は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A',は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、cは2または3であり、そして

ゲストおよびホストは、先に記載された意味を有し、ここでA'1、A'2、A'3、A'4およびA'5は、直接か、または架橋基を介してホストおよびゲストコアの構造に結合している。

本発明によるポリマーの調製は、段階的成長、アニオン重合、カチオン重合およびラジカル重合などの、ポリマー化学の業界に公知の方法で実施することができる。重合方法には、たとえば、溶液、バルク、乳化、光および界面重合がある

一般的に、反応温度は0~250℃の範囲である。適切で、よく確立されている触媒と光開始剤の使用については、本明細書では詳細には記載しない。アゾビスイソブチロニトリルは、オレフィン性不飽和化合物の熱重合の、効果的なラジカル触媒として公知である。重合は、モノマー、触媒および場合によっては溶媒を混合し、加熱、照射または加熱と照射の両方を行うことによって実施してもよい。ポリマーは、非溶媒中で沈殿させるか、溶媒を除去することにより、単離できる。所望であれば、沈殿と乾燥を繰り返すことにより、さらなる精製を行うことができる。

モノマーは、部分的に新規で、部分的に公知であるが、公知または類似の方法 により調製することができる。

官能性ゲスト発色団は、公知であるか、場合によっては保護された官能性中間体を使用することにより、公知または類似の合成法により合成することができる。ゲスト発色団は、カルボキシル基またはビニル基などの官能基をさらに含有するハロゲンアルカンと反応させることにより、NH-基を含有する発色団前駆体から得ることができる。

多官能ゲスト発色団は、文献ヨーロッパ特許第0 337 951号公報に記載されて

いるのと類似の方法で調製することができる。

ホストモノマーは、フタル酸無水物を1,2ージアミノベンゼンと、前記無水物、前記ジアミノベンゼンまたはその両方が場合によっては保護された官能基を含有するように反応させる、ヨーロッパ特許第0 456 609号公報に記載されている方法により、調製することができる。

二官能性のベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー11-オンは新規であり、一つの態様において、本発明のさらに好ましい実施態様は、式XXIIの化合物であり、

$$A"_1 - \pi X - A"_1 \qquad (XXII)$$

式中、

A"」は、ホスト体に直接または架橋基を介して結合している、一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、二価のベング $\begin{bmatrix} 4 & 5 \end{bmatrix}$ イミダゾ $\begin{bmatrix} 2 & 1-a \end{bmatrix}$ イソインドールー $\begin{bmatrix} 1-4 \end{pmatrix}$ ンであり、

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはそ の両方と縮合していてもよく、官能基はホストのコア構造のベンゼン環にではな く、このような環に結合することができ、

-SO-もしくは-SO2、C6~C16アリール-SO-もしくは

-SOz、Cs~C17へテロアリール-SO-もしくは-SOz、C3~C1zシクロアルキルアルキル-SO-もしくは-SOz、C6~C18アラルキル-SO-もしくは-SOz、C5~C17へテロアラルキル-SO-もしくは-SOz、炭素数2~30個の第二級アミノ、および炭素数2~20個のアルコキシアルキルで置換されていてもよく、

ただし、2個のNHz基が別々に異なるベンゼン環に直接結合している場合、さらに少なくとも1個の置換基がベンゼン環に結合しており、また2個のOH基が直接1個のベンゼン環に結合している。

脂環式および芳香族残基も、たとえば、F、ClまたはBr、-CN、-NO $_2$ 、C1~C1 $_8$ アルキル、C3~C1 $_2$ シクロアルキル、C6~C1 $_8$ アリール、C3~C1 $_2$ シクロアルキルアルキル、C6~C1 $_8$ アラルキル、C5~C1 $_7$ ヘテロアラルキル、C1~C1 $_8$ アルキルオキシ、C3~C1 $_7$ シクロアルキルオキシ、C6~C1 $_8$ アリールオキシで置換されていてもよい。

置換基の例は、F、C1、Br、X4ル、X4ル、X5ル、Y1 に X4ル、Y5ル、Y4ル、Y4ル、Y4ル、Y4ル、Y4ル に Y5ル に Y4ル に Y4ル に Y5ル に Y6ル に Y7 に Y7 に Y7 に Y8 に Y9ル に Y9ル

1個または2個の環が隣接する炭素原子と縮合して、二環または三環系を形成 することが好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール、ピ リジンおよびピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施様態において、架橋基は、式XXIIIに対応し、

$$-X_1 - (R_1)_r - (X_2)_s - R_3 - (XXIII)$$

式中、

. .

 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、r および s は、好ましい実施様態を含めて上記と同じ意味を有する。

官能基A"」は、アルキルに結合したCIおよびBェのようなハロゲン、

 $-N_3$ 、エポキシド、-OH、-SH、-CN、 $-NHR_{100}$ 、 $=C=NR_{100}$ 、

 $= CO_{\lambda} - CH - O_{\lambda} - NCO_{\lambda} - CH = CH_{2}_{\lambda} - C(CH_{3}) = CH_{2}_{\lambda} - C$

 $(0) OH, -SO_3H, -SO_2Cl, -SO_2Br, -C (0) -Cl, -C$

(0) -Br, -OC (0) $-OR_{101}$, OC (0) $-NR_{102}R_{103}$, -C (0

 $) - OR_{104}, -SO_2 - OR_{104}, -C(O) - NR_{102}R_{103} \sharp \sharp U - SO_2 - N$

R102 R103 からなる群より選ばれてもよく、

式中、

Riooは、H、Ci~Cisアルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、

R101は、C1~C18アルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、

R102およびR103は、互いに独立に、H、C1~C18アルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、

R104は、C1~C18アルキル、フェニルまたはベンジルを意味する。

 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} および R_{104} は、 R_{104} は、 R_{105} として、好ましくは R_{104} として最も好ましくは R_{105} といっとして、好ましくは R_{105} といっとして、好ましくは R_{105} という。

より好ましい官能基A" $_1$ は、アルキルに結合したC $_1$ およびB $_r$ 、エポキシド、 $_r$ O $_r$ H、 $_r$ N $_r$ H $_r$ R $_r$ 100、 $_r$ C $_r$

R100は、HまたはC1~C12アルキルを意味し、

 R_{102} および R_{103} は、互いに独立に、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルを意味し、そして

R104は、C1~C8アルキルを意味する。

最も好ましい実施様態において、化合物は、式XXIVおよびXXIVa に対応し、

$$A^{*}_{3} - A_{6} + A_{7} +$$

式中、

 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} および R_{05} は、互いに独立に、H、 C_1 、 C_1 ~ C_{18} アルキル、 C_1 ~ C_{18} アルコキシ、フェニル、ベンジル、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェニルまたは C_1 ~ C_{12} アルキルベンジルを意味し、 A_6 および A_7 は、式XXXIII の二個の残基に対応し、 A_{13} は、アルキルに結合した C_1 および B_1 、 X_1 X_2 X_3 X_4 、 X_4 X_5 $X_$

R100は、HまたはC1~C12アルキルを意味し、

 R_{102} および R_{103} は、互いに独立に、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルを意味し、そして

R104は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルを意味する。R05は、好ましくはHを意味する。特に好ましい実施様態において、二価の基A6およびA7は、以下の式から選択され、

-C (0) -O-R' -O-C (0) -(R") -および-C (0) -NH -R'-NH-C (0) -(R") -

式中、R'はC₂~C₂₀、好ましくはC₂~C₁₂、そしてより好ましくはC₂~C₆アルキレン、フェニレン、ベンジレン、または好ましくは 2~6個、そしてより好ましくは 2~4個のオキシエチレン単位および/またはオキシプロピレン単位を有するオリゴオキシアルキレンであり、R"は、C₁~C₁₂アルキレン、フェニレンまたはベンジレンを意味し、uは0または 1を意味し、そして $-CH=CH_2$ または $-C(CH_3)=CH_2$ の基が、C(O)基に結合している。

特に好ましい化合物は、式XXIXに対応し、

$$A^{*}_{3} - A_{6} + A_{7} - A^{*}_{3}$$

$$C_{6}H_{5} C_{6}H_{5} N$$

$$N$$

$$A_{7} - A_{7} - A^{*}_{3}$$

$$(XXIX)$$

式中、

アミノ、ヒドロキシルおよびカルボキシフェニルで置換されたものを除く一官能のベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11-オン、および1個の多官能性置換基を有するベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11-オンも新規であり、一つの態様では、本発明のさらに好ましい実施態様は、式XXXおよびXXXaの化合物であり、

ホスト
$$-A$$
" $_4$ (XXX)
ホスト $-A$ " $_5$ (XXX $_a$)

式中、

A" 4は、ホストのコア構造に、直接または架橋基を介して結合している、一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

A" sは、ホストのコア構造に、直接または架橋基を介して結合している、二官 能性基または三官能性基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、一価のベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー [1-x] 1ーオンであり、そして

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはそ の両方と縮合していてもよく、官能基は、ホストのコア構造のベンゼン環にでは なく、このような環に結合することができ、

該芳香環は、非置換であるか、またはF、ClもしくはBr、−CN、−NOュ

 $C_1 \sim C_{18}$ $P_1 \sim P_2 \sim P_3 \sim C_{12} \sim P_4 \sim P_5 \sim P_5 \sim P_6 \sim P_6$ ヘテロアリール、C3~C12シクロアルキルアルキル、C6~C18アラルキル、C 5~C17ヘテロアラルキル、C1~C18アルキルオキシ、C3~C12シクロアルキ ルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールオキシ、 $C_3 \sim$ C_{12} シクロアルキルアルキルオキシ、 C_{6} ~ C_{18} アラルキルオキシ、 C_{5} ~ C_{17} ^ テロアラルキルオキシ、C1~C18アルキルチオ、C3~C12シクロアルキルチオ 、Co~Cısアリールチオ、Co~Cıァヘテロアリールチオ、Co~Cızシクロア ルキルアルキルチオ、C6~C18アラルキルチオ、C5~C17ヘテロアラルキルチ オ、C1~C18アルキルーSO-もしくは-SO2、C3~C12シクロアルキルー 17ヘテロアリールーSO-もしくは-SO2、C3~C12シクロアルキルアルキル ~СュァヘテロアラルキルーSO-もしくは-SOz、炭素数2~30個の第二級 アミノ、および炭素数2~20個のアルコキシアルキルで置換されており、 ただし、式XXXの化合物で、(a 1) O H基が直接ベンゼン環に結合している場 合、または(a2)NHz基が直接、またはフェニレン架橋基を介して結合して いる場合、または(a3)COOH基がフェニレン架橋基を介してベンゾ[4. 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドール-11-オンのコア構造のベンゼン 環に結合している場合、さらに少なくとも1個の置換基がペンゼン環に結合して いる。

脂環式および芳香族残基(置換基)も、たとえば、F、C I またはB r、-C N、-N O z、C 1 \sim C 1 s r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u r u u r u r u r u r u r u r u r u r

置換基の例は、F、C1、Br、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、メチルオキシ、エチルオキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ヘキシルオ

キシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルまたはエチル-SO-、メチルまたはエ チル-SO₂、フェニル、ベンジル、トルイル、キシリル、メチルベンジル、ジ

メチルベンジル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、メトキシフェニル、ジメ トキシフェニル、メトキシベンジル、ジメトキシベンジルである。

1個または2個の環が隣接する炭素原子と縮合して、二環式または三環式系を 形成することが好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール 、ピリジンおよびピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施様態において、式XXXの化合物の架橋基は、式XXIIIに対応し、

$$-X_1 - (R_1)_r - (X_2)_s - R_3 - (XXIII)$$

式中、

 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、r および s は、好ましい実施様態も含めて上記と同じ意味を有している。

官能基A"4およびA"5は、ClおよびBrのようなハロゲン、-N3、エポキシド、-OH、-SH、-CN、-NHR100、=C=NR100、=CO、-CH=O、-NCO、-CH=CH2、-C(CH3)-CH2、-C(O)OH、-SO3H、-SO2Cl、-SO2Br、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-OC(O)-OR101、-OC(O)-NR102R103、-C(O)-OR104、-SO2-OR104、-C(O)-NR102R103および-SO2-NR102R103からなる群より選んでもよく、

式中、

 R_{100} は、H、 $C_{1} \sim C_{18}$ アルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、 R_{101} は、 $C_{1} \sim C_{18}$ アルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、 R_{101} は、 R_{1

 R_{102} および R_{103} は、互いに独立に、H、 $C_{1}\sim C_{18}$ アルキル、フェニルまたはベンジルを意味し、そして

 R_{104} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニルまたはベンジルを意味する。

 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} および R_{104} は、アルキルとして、好ましくは $1\sim 1$ 2個、より好ましくは $1\sim 8$ 個、そして最も好ましくは $1\sim 4$ 個の炭素原子を含む。

より好ましい官能基A" $_4$ およびA" $_5$ は、アルキルに結合したC $_1$ およびB $_7$ 、 エポキシド、 $_7$ O H、 $_7$ S H、 $_7$ N H R $_7$ R $_7$ O C C H $_7$ C C C H $_8$) $= C H_2 \cdot (-NCO \cdot -C \cdot (O) \cdot OH \cdot -C \cdot (O) \cdot -C \cdot (O)$

Br、-C(O)-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃からなる群より選ばれ 、式中、

R100は、HまたはC1~C12アルキルを意味し、

 R_{102} および R_{103} は、互いに独立に、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルを意味し、そして

R104は、C1~C8アルキルを意味する。

ほとんど好ましい実施様態において、式XXXの化合物は、式XXXIおよびXXXIa に対応し、

$$A^{*} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{N}{\longleftarrow} \stackrel{R_{04}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{04}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{03}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{02}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{03}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{04}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{05}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{05}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{05}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{01}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{02}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{03}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{04}}{\longleftarrow} \stackrel{R_{05}}{\longleftarrow} \stackrel{$$

式中、

 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} および R_{05} は、互いに独立に、H、Cl、Cl~Cl₁₈アルコキシ、フェニル、ベンジル、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェニルまたは C_1 ~ C_{12} アルキルベンジルを意味し、 A_9 は、直接結合、または式XXXI IIの二価の残基に対応し、A''4は、アルキルに結合したClおよび B_T 、エポキシド、-OH、-SH、 $-NHR_{100}$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 、-NCO、-C(O) OH、-C(O) -Cl 、-C(O) $-B_T$ 、-C(O) $-OR_{104}$ 、-C(O) $-NR_{102}$ R_{103} からなる群より選ばれ、式中、

R100は、HまたはC1~C12アルキルを意味し、

R102およびR103は、互いに独立に、HまたはC1~C4アルキルを意味し、R104は、C1~C8アルキルを意味する。R05は、好ましくはHを意味する。特に好ましい実施様態において、二価の基A9は、直接結合、C1~C12アルキレン、フェニレン、ベンジレン、C1~C12オキシアルキレン、オキシフェニレ

ン、オキシベンジレン、C₁~C₁₂チオアルキレン、チオフェニレン、チオベンジレンであり、または該二価の基は、以下の式から選択してもよく、

-C (O) -O-R' -O-C (O) -(R") -および-C (O) -NH -R'-NH-C (O) -(R") -

式中、R'は、 $C_2 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ 、そしてより好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルキレン、フェニレン、ベンジレン、または好ましくは $2 \sim 6$ 個、そしてより好ましくは $2 \sim 4$ 個ののオキシエチレン単位および/またはオキシプロピレン単位を有するオリゴキシアルキレンであり、R"は $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンを意味し、uは0または1を意味し、 $-CH=CH_2$ または-C(CH_3) = CH_2 の基が、C(O) -基に結合している。特に好ましい化合物は、式XXXIIに対応し、

$$C_{e}^{H_{5}} \xrightarrow{C_{e}^{H_{5}}} O$$

$$C_{e}^{H_{5}} \xrightarrow{C_{e}^{H_{5}}} N$$

$$A_{5}^{-} A^{*}_{4}$$
(XXXII)

式中、

 A_9 は、直接結合または $C_1 \sim C_6$ アルキレン、フェニレンもしくはベンジレンであり、 A''_4 は、-COOH、-C(O) -C1、-C(O) -Br、-C(O) $-DR_{104}$ 、-C(O) $-DR_{102}$ R_{103} 、-C(O) $O-C_2 \sim C_{12}$ アルキレン-OH、-C(O) $O-C_2 \sim C_{12}$ アルキレン-O-C(O) $-CH=CH_2$ または-C(O) $O-C_2 \sim C_{12}$ アルキレン-O-C(O) $-C(CH_3)$ $=CH_2$ を意味する。

式XXの化合物の例は、下記の式のとおりであり(Phはフェニルを意味する)

式中、 R_{34} は、 C_1 、 O_1 0 O_1 0 O_2 0 O_3 0 O_4 0 O_4 0 O_5 0 O_5 0 O_6 0 O_7 0 O_8 10 O_8 10 O

 $C(O) - C(CH_3) = CH_2$ 、 $-C(O) ONH - C_2 \sim C_{12}$ アルキレン-O $-C(O) - CH = CH_2$ または $-C(O) NH - C_2 \sim C_{12}$ アルキレン $-O - C(O) - C(CH_3) = CH_2$ を意味し;

式中、

 R_{35} は、直接結合、メチレン、エチリデン、 2, 2ープロピリデン、 O、 S、 N H、 N $(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 C (O) または C (O) N H であり、 R_{34} は上記の意味を有し:

式中、

 R_{35} は上記の意味を有し、 R_{36} は、H、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、グリシジルを意味し、または OR_{36} は、NH-グリシジルもしくは $NH-C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキルを意味し;ならびに

である。

式XXXの好ましい化合物は、式XXXIIIおよびXXXIIIaに対応し、

式中

ベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と 縮合していてもよく、

ロアルキルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールオキシ 、C3~C12シクロアルキルアルキルオキシ、C6~C18アラルキルオキシ、C5 $\sim C_{17}$ ヘテロアラルキルオキシ、 $C_{1}\sim C_{18}$ アルキルチオ、 $C_{3}\sim C_{12}$ シクロアル キルチオ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールチオ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールチオ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキルチオ、Co~C18アラルキルチオ、Co~C17ヘテロアラ ルキルチオ、 $C_1 \sim C_1$ 8アルキルーSO-6しくはー SO_2 、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロア ルキルーSO-もしくはーSO2、C6~C18アリールーSO-もしくはーSO2 、Cs~C17ヘテロアリールーSO-もしくはーSO2、C3~C12シクロアルキ ルアルキルーSO-もしくは-SOz、Co~C18アラルキル-SO-もしくは- SO_2 、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアラルキルーSO-6しくはー SO_2 、炭素数 $2\sim30$ 個の第二級アミノ、および炭素数2~20個のアルコキシアルキルで置換されて いてもよく、脂環式および芳香族残基(置換基)も、たとえば、F、C1または Brのようなハロゲン、-CN、-NO₂、C₁ ~ C₁₈ アルキル、<math>C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルアルキル、 $C_6 \sim C_1$ вアラルキル、С5~С17ヘテロアラルキル、С1~С18アルキルオキシ、С3~С 12シクロアルキルオキシ、C6~C18アリールオキシで置換されており、そして A10は三官能の、A11は四官能の有機基を意味する。

置換基の例は、F、C1、Br、X4 ν 、X5 ν 、Y1 ν 0 ピル、Y5 ν 0、Y5 ν 0、Y5 ν 0 ピルオキシ、Y5 ν 1 ポーン、Y5 ν 1 ボーン、Y5 ν 1 ボーン、Y5 ν 1 ボーン・Y6 ν 1 ボーン・Y7 ν 1 ボーン・Y8 ν 1 ボーン・Y9 ボーシン・Y9 ボーシン・Y

官能基のない環が、隣接する炭素原子と縮合して、二環式系を形成することが 好ましい。それらは、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジンおよ びピリミジンから選択してもよい。

好ましい実施様態において、A10は、式XXXIVに対応し、A11は、式XXXIVaに対応し、

$$-R_{31}$$
- $(X_4)_a$ - R_{32} - $(X_8)_b$ (XXXIV),
$$-R_{31}$$
- X_9 - R_{33} - X_{10}

$$R_{33}$$
- X_{10} , (XXXIVa)

式中、

(a) R_{31} は、直接結合、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレンまたはベンジレンであり、

 X_4 は、N、O、S、C (O) O またはC (O) N であり、

 R_{32} は、aが1でbが2の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルトリイル、フェニルトリイルまたはベンズトリイルであり、あるいはaが1でbが3の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルテトライル、フェニルテトライルまたはベンズテトライルであり、

- (b) R_{32} は、直接結合であり、aは0でbは2または3であり、 X_8 は上記と同じ意味を有し、 R_{31} は、bが2の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルトリイル、フェニルトリイルまたはベンズトリイルであり、あるいはbが3の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルテトライル、フェニルテトライルまたはベンズテトライルであり;
- (c) R31は、直接結合、C1~C12アルキレン、フェニレンまたはベンジレンであり、

X,は、NまたはC(O)Nであり、

R33は、C2~C12アルキレンであり、

 $X_{10}lt$, OH, SH, C (O) OH, C (O) NH₂, OC (O) -CH=CH₂, OC (O) -C (CH₃) = CH₂, HNC (O) -CH=CH₂, NHC (O) -C (CH₃) = CH₂ $\pm t lt$ -CH=CH₂ τ δ δ .

アルキレンという意味での R_{31} および R_{33} は、好ましくは $2\sim8$ 個、そしてより好ましくは $2\sim4$ 個の炭素原子を含有する。アルキルトリイルという意味での R_{32} は、好ましくは $2\sim8$ 個、より好ましくは $2\sim6$ 個、そして最も好ましくは $2\sim4$ 個の炭素原子を含有する。

好ましい実施様態において、多官能性化合物は、式XXXVおよびXXXVa に対応し

式中、

 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} および R_{05} は、互いに独立に、H、 C_1 、 C_1 $\sim C_{18}$ r ルキル、 C_1 $\sim C_{18}$ r ルキル、 C_1 $\sim C_{12}$ r ルキルフェニルまたは C_1 $\sim C_{12}$ r ルキルベンジルを意味する。 A_{10} は、式XXXIV に対応し、 A_{11} は、式XXXIV a に対応する。 A_{05} は、好ましくはA を意味する。

好ましい実施様態において、A10およびA11基は、以下の基から選択してもよい。

式XXXIIIおよびXXXIII a の化合物の好ましい例のいくつかは、以下の基からの化合物である(Phはフェニルを意味する)。

二官能性のホスト化合物の例として、以下の化合物が挙げられ:

(1)

これは、たとえば、乾燥ピリジンのような溶媒中で反応を行い、過剰の、好ましくは大過剰の、好ましくは同じ溶媒に溶解しているヒドロキシエチルメタクリラートを加えることにより、対応する酸クロリドから出発して合成することができる。反応を完了した反応混合物を、HClのような酸を含有する氷にゆっくりと注ぎ、沈殿を生じさせ、それを濾過し、たとえば真空ポンプを用いて乾燥することにより、仕上げを行うことができる。この粗沈殿物は、たとえばクロロホルムから大過剰のヘキサン中で再沈殿させることにより、さらに精製して、残留するヒドロキシエチルメタクリラートを除去することが好ましい。

対応する酸クロリドは、好ましくは、対応する二塩基酸化合物を、好ましくは 乾燥ベンゼンのような溶媒中で、塩化チオニルと反応させて合成することができ る。反応混合物を、たとえば還流温度まで加熱して、反応を終了させてもよい。 溶媒と過剰な塩化チオニルは、好ましくは窒素気流を用いて除去することができ る。

対応する二塩基酸化合物は、Zh. Org. Khim 2(7), 1288(1966)に記載されている方法によって得られるビフェニルー3, 4, 3'ートリカルボン酸から出発して、3, 4ージアミノ安息香酸と、好ましくは無水酢酸のような溶媒中で反応させることによって合成することができる。得られたベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー11ーオンージカルボン酸を濾過し、たとえば水とメタノールを用いて通例のとおり洗浄し、好ましくはクロロホルムを溶離溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーにより、さらに精製することができる。

(II)

これは、対応するテトラフェニルーベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11ーオンーカルボン酸クロリド (上記の二塩基酸クロリドと類似の方法で得られる) から出発して、好ましくは乾燥ピリジンのような溶媒に溶解したジアリルアミンと反応させることにより、合成することができる。反応混合物を氷冷水に注ぎ、得られた粗反応生成物を水で洗浄し乾燥することによって、仕上げを実施する。たとえばクロロホルムを溶離溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーにより、さらに精製することができる。

三官能ホスト化合物の例として、以下の化合物を製造してもよい。

この化合物の調製は、対応する、テトラフェニルベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11-オンの三官能OH誘導体を、アクリロイルクロリドと、好ましくはジクロロメタンのような溶媒中で反応させることによって実施してよい。仕上げは、反応混合物を大過剰の水に注ぎ、ついで得られた沈殿を濾過することによって実施してよい。所望であれば、粗生成物を、たとえば水とメタノールで洗浄し、たとえば減圧下で乾燥させてもよい。

対応する三官能OH誘導体は、好ましくは、ペンタエリトリトール(大過剰)を、テトラフェニルベング [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11-オンーカルボン酸クロリド(対応するカルボン酸を塩化チオフェニルと反応させて得られる)と、好ましくは乾燥ピリジンのような溶媒中で反応させることにより、合成することができる。仕上げは、通例および前述のとおりに実施できる。

本発明による材料および化合物を調製する方法は、通常、不活性溶媒中で行われる。不活性とは、原料成分と溶媒間に望ましくない副反応がないことを意味す

る。溶媒は、本発明による材料を利用するときにも適用される。

好適な不活性溶媒は、たとえば、プロトン性極性溶媒および非プロトン性溶媒 であり、単独でも少なくとも2種の溶媒を混合して用いてもよい。例は、水、ア ルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール)、エチレング リコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、エーテル類(ジブチルエーテル 、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エ チレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、 トリエチレングリコールジメチルエーテル)、ハロゲン化炭化水素類(塩化メチレ ン、クロロホルム、1.2-ジクロロエタン、1.1.1-トリクロロエタン、 1.1.2.2ーテトラクロロエタン)、カルボン酸エステル類およびラクトン 類(酢酸エチルエステル、プロピオン酸メチルエステル、安息香酸エチルエステ ル、2-メトキシエチル酢酸、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ピバ ロラクトン)、カルボン酸アミド類およびラクタム類、N. Nージメチルホルム アミド、N. N-ジエチルホルムアミド、N. N-ジメチルアセトアミド、テト ラメチル尿素、ヘキサメチル亜リン酸トリアミド、 γ ープチロラクタム、 ϵ ーカ プロラクタム、N-メチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、N-メチルカ プロラクタム、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド)、スルホン類(ジメチル スルホン、ジエチルスルホン、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン)、第三級アミン類(N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン)、石油エー テル、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン または置換ベンゼン(クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-ト リクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン)のような脂肪族およ び芳香族炭化水素類およびニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、ベ ンゼンニトリル、フェニルアセトニトリル)、ケトン類 (アセトン、メチルイソ ブチルケトン)である。

化合物 1, 2, 3, 4 - テトラフェニルベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1 - a] イソインドールー 1 1 - オンおよびその誘導体は、本発明に用いられるホスト化合物の好ましい群であり、紫外領域にある 3 7 0 mm付近に吸収極大値を有する。しかし、その励起波長は、紫外の 3 5 0 mm付近から、電磁スペクトルの

可視領域の450 nmに達する。その結果、この種類の化合物を利用するホスト/ ゲスト型の材料は、紫外および昼光の両方の照射源により励起するのを容易に促進するので、ホストとして、数多くの用途に使用できる。したがって、これらの 材料は、輝く昼光蛍光を示し、自動車のハロゲンランプの紫外線照射により励起 でき、それにより日中および夜間の両方で、強力で明るい光を提供するので、夜間および日中に使用する道路標示および交通標識などの用途に着色剤として非常 に有用になりうる。他の用途としては、顔料、着色剤、シンチレータの材料、太陽エネルギー捕集装置の材料、発光エレクトロルミネッセントデバイスの材料、 蛍光画像を発生する材料および印刷インクがある。さらに、ゲスト化合物を選択すれば、系全体に要求される所望の発光波長に大きな柔軟性を与え、調色の能力 および波長変調により、コアシステムを特定の色の用途に合わせる容易さを付与する。公知のホトレジスト技術により、蛍光画像(高浮彫構造)を製造すること も可能である。本発明の配合物は、塗装、塗料または印刷インクにも用いることができる。

本発明による配合物は、最終使用目的により、様々な形態で用いることができる。

完成形態(A)のポリマーは、粉砕してもよいし、粒子の形態で製造することもできる。本発明のさらに好ましい実施様態は、粒子、特に微粉粒子の形態の、 完成形態(A)によるポリマーである。

平均粒径すなわち粒子の大きさは、完成形態(B)による粒子の大きさと対応する。

本発明によるポリマーは、他のポリマーと混合してもよく、すなわち、本発明 のさらに好ましい実施様態は、(a) 非蛍光ポリマー基材のブレンド、および (b) 完成形態 (A) によるポリマーを含む配合物である。

成分(b)の量は、たとえば、全配合物に対して、 $0.1\sim99.9$ 重量%、好ましくは $1.0\sim50$ 重量%である。使用量は、基本的に、完成形態(A)のポリマー中のホストおよびゲスト構造単位の量に依存し、ポリマー基材の相溶性にも依存する。

ポリマーは、熱可塑性、熱硬化性および構造的に架橋されたポリマーから選択

してもよい。熱可塑性樹脂と完成形態(A)の熱可塑性樹脂の混合物は、ポリマーアロイである。ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマーまたはランダムポリマーでもよい。

ポリマーは、不透明または半透明でもよいが、透明であるのが好ましい。ポリマーは、たとえば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリオレフィンのような熱可塑性ポリマー;ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アセトニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルおよびアミド、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、スチレンスルホン酸およびそのエステルおよびアミド、ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドンのような置換オレフィンからのポリマー;ポリマレイン酸およびそのエステルおよびアミド;ポリエーテル、ポリスルホン、ポリケトン、ポリフェニルスルフィドおよびポリアヤタール;セルロースおよびそのエステルおよびエーテルおよびデンプンまたはデンプンの誘導体の群から選択してもよい。

熱硬化性および構造的に架橋された樹脂の例は、ポリエポキシド、不飽和ポリエステル、たとえば、ポリオールおよび/またはポリアミンからの、アクリル酸および/またはメタクリル酸エステルおよび/またはアミドから光架橋させた樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂ならびにフェノール/ホルムアルデヒド樹脂;架橋していて、ゴム状の性質のものでもよい、ブタジエン、イソプレンおよび/またはクロロプレンからのポリマーならびにオレフィンとのコポリマー;および、たとえば公知のゾルゲル法により得られるシリケートである。

熱可塑性の配合物は、たとえば、ポリマーの溶液を混合して溶媒を除去するような公知の混合法、射出成形および押出成形によって得られる。熱硬化性および構造的に架橋された配合物は、好ましくは低分子量の完成形態(A)のポリマーを重合可能な混合物に溶解する、プレス成形のような公知の方法によって得られる。

本発明のさらなる態様は、完成形態(A)のポリマーを、多官能性モノマーまたはプレポリマーなどの非蛍光架橋単位と混合し、架橋して、半ば相互貫入性の

網状構造を形成することである。

さらなる態様において、完成形態(B)または完成形態(A)またはその両方のポリマー粒子は、ともに、熱可塑性、熱硬化性および構造的に架橋されたポリマーの充填剤として用いてもよい。

本発明のさらに好ましい実施様態は、(a)ポリマー基材および(b)そこに 均一に分布した完成形態(B)の粒子、完成形態(A)によるポリマーのポリマ ー粒子またはその両方からなる配合物である。

粒子の量は、たとえば、全配合物の $0.01\sim90$ 重量%、好ましくは $0.1\sim90$ 重量%、そしてより好ましくは $1\sim50$ 重量%である。

ポリマー基材は、上記のものを包含してもよい。配合物は、上記のとおり、前 駆体配合物の重合に先立ち粒子を分散させる、公知の混合法によって容易に調製 できる。

本発明の重合体配合物は、電気的、物理的および機械的性質ならびに/または加工性などの特定の特徴を向上させるために、その他の成分、たとえば、粒子の均一な分散を達成するための分散剤、潤滑剤、可塑剤、帯電防止剤、溶媒、成形剤、酸化防止剤、光安定剤、ガラス球およびガラス繊維のような充填剤および補強性充填剤、ケイ酸塩(たとえば、マイカ、粘土、ケイ炭石)、金属および半導体金属酸化物、金属炭酸塩、金属塩、金属および半導体金属、粉末または炭素繊維としてのカーボンブラック、ホイスカー、金属および半導体金属の炭化物、金属および半導体金属の炭化物、金属および半導体金属の炭化物、金属および半導体金属の窒化物、染料、顔料その他を含有していてもよい。

本発明の配合物は、完成形態(B)の表面修飾配合物も含めて、形状品の形態で用いてもよい。

したがって、本発明のさらに好ましい実施様態は、(a)完成形態(A)のポリマーによる配合物、または(b)(b2)完成形態(A)によるポリマー、または(b3)単独もしくは完成形態(A)のポリマーとともに、前記ポリマー基材に均一に分布している、完成形態(A)、完成形態(B)もしくはその両方のポリマー粒子のどちらかを含む(b1)ポリマー基材の配合物でできた形状品である

他の様態において、完成形態(A)のポリマーと粒子または完成形態(B)の

粒子は、上記の配合物を用いて、担体材料上の被覆として用いてもよい。

本発明の他の目的は、(a)担体材料および(b)少なくとも1個の表面上にある

- (1) 完成形態 (A) のポリマー
- (2) 均一に分布している、完成形態 (A)、完成形態 (B) もしくはその両方の 粒子を含むポリマー基材、または
- (3) 基材ポリマーならびに均一に分布した完成形態(A) の溶解性ポリマーおよび混合状態の完成形態(A)、完成形態(B) またはその両方の粒子を含むポリマー混合物

の被覆を含む配合物である。

適切な担体材料は、ガラス、セラミックス、鉱物、プラスチック、紙、木、半 導体、金属、金属酸化物、半導体金属酸化物、金属または半導体金属の炭化物も しくは窒化物である。

被覆の厚さは、所望の用途により決まり、 $0.1\sim1$, 000μ m、好ましくは $0.5\sim500\mu$ m、そして特に好ましくは $1\sim100\mu$ mである。

好ましくは透明である被覆を覆うことにより、被覆を保護してもよい。そのような被覆は公知であり、一般に光架橋性被覆が、主としてこの目的に用いられる。そのうえ、表面修飾された完成形態(A)に属する材料も、被覆により保護することができる。

被覆された材料は、重合体配合物を直接、またはその溶液または分散液を用いて、塗装、流延またはスピンコートなどの公知の方法で得ることができる。ポリマー形成モノマー、特に架橋性のオレフィン性不飽和モノマーを含む重合体配合物を用いることも可能である。重合は、熱または化学線により引き起こすことができる。該被覆は新規であり、本発明のさらに好ましい実施態様である。

したがって、本発明のさらに好ましい実施態様は、

- (1) 完成形態(A) のポリマーおよび場合によっては非蛍光ポリマー、
- (2) 均一に分散した完成形態(A)、(B) またはその両方の粒子を、単独または完成形態(A) の溶解性ポリマーと混合状態で含むポリマー基材を含む配合物を含む液体および溶媒である。

これらの配合物は、前述の溶媒などの溶媒、ならびに場合によっては界面活性 剤および分散剤を含有していてもよい。粘度範囲は、被覆に望まれる塗工法に依 存し、そこでは、所望の粘度は、溶媒とポリマーの質を選択することによって達 成することができる。所望の粘度の達成をさらに助けるために、それに加えて増 粘剤を用いてもよい。この場合も、適切な溶媒は、前述のとおりである。

配合物の調製は、適切な混合装置を用いて、原料を単に混合することによって 達成することができる。分散液は一般に、粘度に依存して安定である。粒子が凝 集する場合、混合により再分配できる。

被覆を調製する非常に好都合な実施様態において、重合可能な配合物を用いることができ、そこでは、担体材料の少なくとも1個の表面が被覆され、続いて熱または放射線によって重合させる。光重合性の混合物も、公知のホトレジスト技術により、蛍光画像を形成するのに用いることができる。

本発明のさらに好ましい実施様態は、

- a) 完成形態 (A)、(B) またはその両方の粒子と混合した重合可能なモノマーまたはプレポリマー、および場合によってはそれに溶解した完成形態(A) によるポリマー、
- b) 重合可能なモノマーまたはプレポリマー、およびそれに溶解した完成形態 (A) によるポリマー、ならびに
- c) 少なくとも1個の重合可能な基、または少なくとも2個の官能基を含有する 重合可能なホストまたはそのプレポリマー、ホスト化合物の基と共重合可能な、 少なくとも1個の重合可能な基、または少なくとも2個の官能基を含有する重合 可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、ならびに場合によってはホスト化 合物およびゲスト発色団の両方と共重合可能な非蛍光モノマーまたはプレポリマ

を含む重合可能な配合物である。

配合物は、前述のような完成形態(A)のポリマーを生成させるために用いることもできる。被覆または画像が生成するとき、配合物は溶媒を含有していることが好ましい。前述の実施様態は、好ましい実施様態も含めて、この配合物にも適用される。

好ましい実施様態において、配合物は、熱または光で重合可能なオレフィン性不飽和基、好ましくは-CH=CHzおよび-C(CH3)=CHzから選ばれる基を含有する重合可能なモノマーおよび/またはプレポリマーを主成分とする。

光重合可能なモノマーおよびプレポリマーは、当業界に公知であり、たとえば、ヨーロッパ公開特許第654 711号公報に記載されている。好ましい光重合可能なモノマーおよびプレポリマーは、アクリル酸またはメタクリル酸と、アルコール、ポリオール、アミンおよびポリアミンとのエステルまたはアミドを主成分とするものである。

光重合性配合物は、被覆および画像を形成するのに特に適している。 本発明のさらに好ましい実施様態は、

- (a)担体材料およびその少なくとも1個の表面にある(b)重合したホトレジスト材料の高浮彫画像を含む配合物であって、
- (b1) 均一に分散した完成形態(A)、(B) またはその両方、および場合によってはそれに溶解している完成形態(A) によるポリマー、
- (b2) それに均一に分布している完成形態 (B) によるポリマー、あるいは
- (b3)少なくとも1個の重合可能な基または少なくとも2個の官能性光反応基を含有する光重合性ホストまたはそのプレポリマー、ホスト化合物の基と共重合可能な、少なくとも1個の光重合可能な基または少なくとも2個の光反応官能基を含有する重合可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、および場合によってはホスト化合物およびゲスト発色団の両方と、放射線によって共重合可能なモノマーまたはプレポリマーからできているポリマー

を含有する配合物である。

本発明のさらに好ましい実施形態は、担体上の蛍光高浮彫画像の調製法である。これは、担体上にある上記の被覆された光重合性の配合物(乾燥して溶媒を除去してある)を、マスクの下で、またはレーザー書込により照射し、照射された配合物を現像し、最終的に、非照射部分を除去する方法である。

非照射部分の除去は、ほとんど、溶媒を用いた処理によって実施される。 前述の材料はすべて、これまでの観察によれば、光学および電気光学装置に広 く用いることができる、高度に蛍光性の材料である。

本発明のさらに好ましい実施様態は、本発明による蛍光材料を、電気的にまたは紫外線または可視光線の照射またはその両方によって励起することを必要とする、蛍光照射の生成法である。

本発明の他の好ましい実施様態は、本発明による配合物の蛍光材料としての使用である。

以下の実施例は、本発明を説明する。

A) ホストーモノマー/ポリマー中間体の調製

例A1: 1, 2, 3, 4ーテトラフェニルベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1 ー a] イソインドールー11ーオンー7ーカルボン酸 (A1、8ー異性体を含む)

冷却器、軽い窒素置換および磁気撹拌子を備えた反応容器に、テトラフェニルフタル酸無水物10g(0.022モル)および3,4ージアミノ安息香酸3.35g(0.022モル)を、酢酸100mLとともに加えた。灰色の反応混合物を、還流温度に加熱した。数時間後、反応系は濃黄色を帯びはじめた。その後、反応混合物を、さらに72時間、還流温度よりわずかに低い温度(105℃)に保った。

光沢のある黄色沈殿を濾過し、水とメタノールで洗浄した。黄色の生成物を、 水流アスピレーターで乾燥し、その後真空オーブン中で(60℃)一晩最終的に 乾燥した。得られた収率は、81%であった。

例A2:1,2,3,4ーテトラフェニルベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11ーオンー7 (または8) ーカルボン酸クロリド (A2、8-異性体を含む)

冷却器、軽い窒素置換および磁気撹拌子を備えた反応容器に、化合物A1を5g(0.0088モル)と、乾燥ベンゼン30mLを加えた。室温に保ち、1モル過剰の塩化チオニルを反応混合物に加えて、30分間撹拌した。その後、黄色懸濁液である反応混合物を、還流温度に約2時間加熱し、透明な金色溶液を得た。溶媒と過剰の塩化チオニルを、窒素気流を用いて除去し、黄色の酸クロリド誘導体を得た。収率は、94%であった。

B) 官能化されたホスト誘導体の調製

例B1:1,2,3,4-テトラフェニルベンゾ [4,5] イミダゾ [2,1-a] イソインドールー11-オン-7-カルボキシエチルメタクリラート (B1,8-異性体を含む)

乾燥ピリジン10 mL中にヒドロキシエチルメタクリラート5g(大過剰)を含む溶液を、撹拌しながら、乾燥ピリジン30 mLに溶解したA2の4gを、ゆっくりと約30分間かけて、室温で加えた。反応混合物を、室温でさらに2時間撹拌した。

反応を完結した反応混合物を、撹拌しながら、ゆっくりと、氷100gと1MHC1 100mLを含むビーカーに加えた。黄色沈殿が得られ、放置して沈降させた後に濾過して(焼結ガラス、G3)、粗生成物を得た。粗生成物をクロロホルムから大過剰のヘキサン中へ再沈殿させることによってさらに精製し、残留したヒドロキシエチルメタクリラートを除去した(収率86%)。

C) 官能化ゲスト化合物の調製

例C1: ローダミンBのカルボキシエチルメタクリラート誘導体(C1) 冷却器、軽い窒素置換および磁気撹拌子を備えた反応容器に、ローダミンB3.5g(0.0073モル)を、無水ジクロロメタン (Aldrich Special Grade) 約30 mlに加えた。室温に保ちながら、N, Nーカルボニルジイミダゾール1.54g(0.0095モル、1.3倍過剰)を、激しく撹拌しているローダミン溶液に、約10分間かけて加えた。この溶液を、室温でさらに4時間撹拌し、所望の酸イミダゾールを得た。

ついで、3倍当量の2-ヒドロキシエチルメタクリラート(2.8g、0.0 22モル)を反応混合物に加え、室温でさらに72時間撹拌した。粗反応混合物から溶媒を除去し、生成物をカラムクロマトグラフィーで精製した。クロロホルム90/メタノール10を、溶離溶媒として用いた。

例C2:以下のC2に類似した多官能ジケトピロロピロール化合物の調製は、 ヨーロッパ特許第0337951号公報に記載されている方法、または、より具体的 にはヨーロッパ公開特許第787731号公報(特にその実施例12)に類似した方 法で達成できた。

(C2)

例C3:N、N'-ジビニルベンジルキナクリドンの調製

窒素雰囲気下で、カリウム t ーブトキシド1.6 gを、ジメチルホルムアミド (「DMF」) 200 mLと微粉のキナクリドン4 gとの混合物に、約40分かけて加え、反応混合物全体をさらに20分間撹拌した。ついで、これに大過剰の塩化ビニルベンジル(4g)を約30分かけてゆっくり加え、濃緑色溶液を得て、室温で一晩放置した。その後、反応混合物を激しく撹拌している水に注ぐと、光沢のある橙色沈殿を生じた。乾燥後、該橙色沈殿を、ジクロロメタンを溶離相に用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。

D) 蛍光ポリマーの調製

例D1:

10mLの反応フラスコ(クロム酸を用いて洗浄済み)中に、ゲストモノマー(C2)0.0142gを入れ、クロロホルム1.5mLに溶解した。さらに、ホストモノマー(B1)1gを、クロロホルム2.0mLおよび開始剤として働く再結晶したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.005gとともに加えた。窒素ガスを30分間通すことにより、反応溶液から酸素を除去した。ついで、反応溶液を60℃の水浴中で重合し、反応混合物の粘度が充分に増加したとき(1時間)に反応を停止した。ポリマーを、トルエン(またはクロロホルム)からメタノール中へ数回再沈殿させて精製した。収率:40%。

 $M_w = 2 \cdot 10^{\circ} g/mol_{\circ}$

例D2:

10吨の反応フラスコ(クロム酸を用いて洗浄済み)中に、B1の0・636

6g、メチルメタクリラート0・3970gおよびC2の0・0142gを加えた。モノマー混合物をクロロホルム3mLに溶解し、再結晶したAIBN

0.0052gを開始剤として加えた。乾燥窒素を溶液に30分間通すことにより、反応供給混合物を脱気した。反応混合物を60℃の水浴に入れ、反応混合物の粘度が充分に増加したときに重合反応を停止した(2時間)。メタノール中へ沈殿させることにより、ポリマーを単離し、数回の再沈殿により精製した。収率:25%。 $M_w=2\cdot10^5$ g/mol。

例D3:

B1の0.74g、C2の0.01g、エチレングリコールジメタクリラート 0.71gおよびAIBN0.029gを、クロロホルム1.8gに溶かしたコ モノマー溶液を、60℃で激しく撹拌中の水溶液に加えた。8時間後、高度に蛍 光性で、高度に架橋された不溶性の粒子が得られた。収率80%。

例D4:5.5gの精製済みポリマー(組成モル%は、おおよそメチルメタクリラート70/ヒドロキシエチルメタクリラート30)を、乾燥ピリジン150m Lに溶解し、室温で窒素雰囲気下に保った。撹拌中のポリマー溶液に、乾燥ピリジン50mLにB1の0.01モル(5.86g)およびローダミンBのカルボン酸クロリド誘導体0.0004モル(0.0227g)を溶解した混合物を、1時間かけて加えた。室温で4時間撹拌した後、反応混合物をさらに60℃に12時間加熱した。冷却後、反応混合物を大過剰のメタノール中へ3回沈殿させた。最終的な乾燥の前に、未反応のローダミンモノマーを除去するために、沈殿したポリマーを、水とメタノールで完全に洗浄した。

例D5:10 MLの反応フラスコ(クロム酸を用いて洗浄済み)中に、ホストモノマーB100.9735 gを入れ、クロロホルム1.5 MLに溶解した。さらに、ゲストモノマーC300.0025 gを、クロロホルム2.0 MLおよび開始剤として働く再結晶したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.006 gとともに加えた。窒素ガスを20 分間通すことにより、反応溶液から溶存酸素を除去した。ついで、反応溶液を60 Cの水浴中で重合し、反応混合物の粘度が充分増加したとき(33 分)に反応を停止した。ポリマーを、トルエン(またはクロ

ロホルム)からメタノール中へ数回再沈殿させて精製した。収率:33%。 M_w =1.2 · 10 5 g/mo 7 。

E) 蛍光塗布支持材料

適切な溶媒に材料を溶解することにより、本発明の非架橋配合物を含む薄膜状デバイスを調製することが可能であり、その重量 - 体積 (w/v) %は、所望の膜の厚さおよび最終用途によるが、通常は0.01~30w/v%の範囲であった。上記の溶液は、当業者に公知の技術により、所望の基材に被覆することができた

F)応用例

例F1:

すべての蛍光ポリマーの試料のホトルミネッセンスおよび励起スペクトルを、透明な石英窓を有する市販の固体サンプラーを使用し、日立F-4500蛍光分光光度計を用いて、標準反射モードで記録した。すべてのポリマー試料を、標準的な実験室用乳鉢と乳棒で微粉に粉砕し、サンブルホルダーに均一に充填した。単色励起波長は365mmであり、走査速度は240nm/minであった。さまざまなポリマー系について測定した発光波長を、表1に詳細に示す。

表 1:

		ポリマ	7一供給比 (重	量%)			
	例	ホスト	ゲスト	その他	発光	た強さ	(nm)
					最大 (nm)	Arb.単位	
-	D1	B1	C2	-	543	2,594	178
		(99重量%)	(1 重量%)				
	D2	B1	C2	MMA*	538	2,947	173
		(61重量%)	(1 重量%)	(38 重量%)			
	D3	B1	C2	EGDM*	557	2,240	192
		(49重量%)	(1 重量%)	(50 重量%)			
	D4	A2	ローダミン B	-	583	2,390	218
		(52重量%)	(0.2 重量%)				

^{*}EGDM: エチレングリコールジメタクリレート: MMA: メチルメタクリラート

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年11月14日(1998.11.14)

【補正内容】

. .

請求の範囲

- 1. 蛍光ホスト発色団と蛍光ゲスト発色団が、直接に、または架橋基を介して共有結合した、固体有機支持材料を含む配合物であって、該ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、該ゲスト発色団の吸収スペクトルと重なり、該ホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物。
- 2. 支持材料が、懸垂したホストおよびゲスト構造をもつ直鎖状または架橋ポリマー、および懸垂したホストおよびゲスト構造を表面に含有する表面修飾ポリマーからなる群より選ばれる、請求項1に記載の配合物。
- 3. ポリマー骨格に直接に、または架橋基を介して共有結合しているホストおよびゲスト分子を有するポリマーから本質的になる完成形態(A)を含む、請求項2に記載の配合物。
- 4. ホストおよびゲスト分子が、支持材料の表面で直接に、または架橋基を介して共有結合している有機支持材料から本質的になる完成形態(B)を含む、請求項2に記載の配合物。
- 5. ホスト/ゲストのどのような組合せにおいても、式VIII、XIX、XX、XXIおよびXXVIIIの化合物を、単独またはコモノマーとともに反応させることを含む配合物の製造方法であって、

式中、

A'ıは、一価の官能基または重合可能な基であり、

A', は、A', と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A' $_1$ は、A' $_1$ およびA' $_2$ と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A'₄は、A'ı、A'₂およびA'₃と共反応可能な、一価の官能基または重合可能な基であり、

A'sは、A'1、A'2、A'3およびA'4と共反応可能な、一価の官能基また は重合可能な基であり、

cは2または3であり、そして

ゲストおよびホストは、請求項1と同じ意味を有し、A'ı、A'≀、A'₃およびA'₄は、直接または架橋基を介してホストおよびゲスト構造に結合している、請求項3に記載の配合物の製造方法。

6. それぞれ、直接に、もしくは架橋基を介して共有結合している官能基または 重合可能な基を含む繰り返し構造要素を有するポリマーを、ホスト/ゲストのど のような組合せにおいても、式XVIII、XIX、XX、XXIおよびXXVIIIの化合物と単 独またはコモノマーとともに反応させることを含む配合物の製造方法であって、

式中、

A'」は、一価の官能基または重合可能な基であり、

A' zは、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A'3は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A'4は、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基 または重合可能な基であり、

A'sは、ポリマーの官能基または重合可能な基と共反応可能な、一価の官能基

または重合可能な基であり、c は2または3であり、そして ゲストおよびホストは、上記の意味を有し、A'1、A'2、A'3、A'4および A'5は、直接に、または架橋基を介してホストおよびゲスト構造に結合して

いる、請求項3に記載の配合物の製造方法。

- 7. (a) 非蛍光ポリマー基材のブレンドおよび(b) 請求項3に記載の完成形態(A) によるポリマーを表すことを特徴とする配合物。
- 8. (a) ポリマー基材および (b) そこに均一に分布している請求項4に記載の完成形態 (B) の粒子、請求項3に記載の完成形態 (A) によるポリマーのポリマー粒子、またはその両方を含むことを特徴とする配合物。
- 9. (a) 担体材料および(b) 少なくとも1個の表面に適用された
- (1) 請求項3に記載の完成形態(A)のポリマー、
- (2) 均一に分布している、請求項3に記載の完成形態(A)、請求項4に記載の 完成形態(B) もしくはその両方の粒子を含むポリマー基材、または
- (3) 基材ポリマーおよび均一に分布している、請求項3に記載の完成形態(A)の溶解性ポリマー、および混合状態の請求項3に記載の完成形態(A)、請求項4に記載の完成形態(B)もしくはその両方の粒子を含むポリマー混合物の被覆を含む配合物。
- 10. a) 請求項3に記載の完成形態(A)、請求項4に記載の完成形態(B) またはその両方の粒子と混合した重合可能なモノマーまたはプレポリマー、および場合によってはそれに溶解している、請求項3に記載の完成形態(A)によるポリマー:
- b) 重合可能なモノマーまたはプレポリマー、およびそれに溶解している、請求 項3に記載の完成形態(A)によるポリマー;あるいは
- c) 少なくとも1個の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能基を含有する重合可能なホスト発色団またはそのプレポリマー、ホスト発色団の基と共重合可能な、少なくとも1種の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能基を含有する重合可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、ならびに場合によってはホスト発色団およびゲスト発色団の両方と共重合可能な非蛍光コモノマーまた

はプレポリマー

a 0 s

を含み、ここで、ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、ゲスト発色団の吸光スペクトルと重なり、かつホスト発色団が、ベンゾ [4,5] イミダゾ [2,11-a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる、重合可能な配合物。

- 11. (a) 担体材料、および該担体の少なくとも1個の表面にある (b) 重合したホトレジスト材料の高浮彫画像を含む配合物であって、
- (b1) 均一に分布した請求項3に記載の完成形態(A)、請求項4に記載の完成 形態(B) またはその両方、および場合によってはそれに溶解している、請求項 3に記載の完成形態(A)によるポリマー;
- (b2) それに均一に分布している、請求項4に記載の完成形態 (B) によるポリマー:あるいは
- (b3) 少なくとも1個の重合可能な基、もしくは少なくとも2個の官能性光反応基を含有する光重合性ホスト発色団またはそのプレポリマー、ホスト発色団の基と共重合可能な、少なくとも1個の光重合可能な基、もしくは少なくとも2個の光反応性官能基を含有する重合可能なゲスト発色団またはそのプレポリマー、ならびに場合によってはホスト発色団およびゲスト発色団の両方と、放射線により共重合可能なモノマーまたはプレポリマー

を含み、ここで、ホスト発色団の蛍光発光スペクトルが、ゲスト発色団の吸光スペクトルと重なり、かつホスト発色団が、ベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 11 - a] イソインドールー11-オン類からなる群より選ばれる配合物。

- 12.担体上に蛍光浮彫画像を調製する方法であって、担体上にある請求項11 による光重合性配合物の乾燥被覆上を、マスクの下でまたはレーザー書込によって照射し、照射された配合物を現像し、最後に非照射部分を除去することを包含する方法。
- 13. 請求項1から4による配合物の蛍光材料としての使用。
- 14. 式XXIIの化合物であって、

 $A"_1 - \pi X - A"_1 \qquad (XXII)$

式中、

A"」は、ホストのコア構造に、直接に、または架橋基を介して結合している、 一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、二価のベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー [1-x] 1ーオンであり、そこで

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはそ

の両方と縮合していてもよく、官能基はホスト体のベンゼン環にではなく、この ような環に結合することができ、

該芳香環は、非置換であるか、またはハロゲン、一CN、-NO2、 $C1\sim C16$ アルキル、 $C3\sim C12$ シクロアルキル、 $C6\sim C18$ アリール、 $C5\sim C17$ ヘテロアリール、 $C3\sim C12$ シクロアルキルアルキル、 $C6\sim C18$ アラルキル、 $C5\sim C17$ へテロアラルキル、 $C1\sim C18$ アルキルオキシ、 $C3\sim C12$ シクロアルキルオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアラルキル、 $C1\sim C18$ アルキルオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアリールオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアリールオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアリールオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアリールオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアラルキルオキシ、 $C5\sim C17$ へテロアリールチオ、 $C5\sim C17$ へテロアリールーターもしくは一タのでは、 $C5\sim C17$ へテロアリールーターもしくは一タのでは、 $C5\sim C17$ へテロアリールーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアリールーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアリールーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアフルキルアルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアラルキルアルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアラルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアカルキルアルキルアルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアカルキルアルキルアルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアカルキルアルキルーターもしくは、 $C5\sim C17$ へテロアカルキルチャル・ $C5\sim C17$ へテロアカルキル・ $C5\sim C17$ へテロアカル・ $C5\sim C17$ へテロアカルキル・ $C5\sim C17$ へテロアカル・ $C5\sim C17$ へテロアカル

ただし、2個のNH2基が別々に異なるベンゼン環に直接結合している場合、さらに少なくとも1個の置換基がベンゼン環に結合しており;また2個のOH基が、直接に1個のベンゼン環に結合している化合物。

15. 式XXXおよびXXX a の化合物であって、

ホストーA" 4 (XXX)

 $\pi \times \lambda - A$ ", (XX_a)

式中、

A" 4は、ホストのコア構造に直接に、または架橋基を介して結合している、一価の官能基(重合可能な基も意味する)であり、

A",は、ホストのコア構造に、直接に、または架橋基を介して結合している、 二官能性基または三官能性基(重合可能な基も意味する)であり、

ホストは、一価のベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドール-1 1-オン類であり、

ホストのベンゼン環の隣接する炭素原子は、ベンゼン環、ヘテロ芳香環またはその両方と縮合していてもよく、官能基はホストコア構造のベンゼン環よりむしろ このような環に結合することができ、

該芳香環は、非置換であるか、またはF、CIもしくはBr、-CN、-NOュ $C_1 \sim C_{18}$ $P_1 \sim C_{18} \sim C_{18}$ ıァヘテロアリール、C₃~Cı₂シクロアルキルアルキル、Cε~Cıεアラルキル、 キルオキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールオキシ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールオキシ、 C_3 ~C12シクロアルキルアルキルオキシ、C6~C18アラルキルオキシ、C5~C17 ヘテロアラルキルオキシ、C1~C18アルキルチオ、C3~C12シクロアルキルチ オ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールチオ、 $C_5 \sim C_{17}$ ヘテロアリールチオ、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロ アルキルアルキルチオ、C6~C18アラルキルチオ、C5~C17ヘテロアラルキル チオ、C1~C18アルキルーSO-もしくは-SO2、C3~C12シクロアルキル -SO-6 L $\langle t-SO_2, C_6 \sim C_{18}$ $\gamma U-W-SO-6$ L $\langle t-SO_2, C_5 \sim C_{18}$ C17ヘテロアリールーSO-もしくはーSO2、C3~C12シクロアルキルアルキ ν -SO-もしくは-SO₂、C₅~C₁₈アラルキル-SO-もしくは-SO₂、 $C_5 \sim C_{17}$ へテロアラルキルーSO-もしくは-SO₂、炭素数2~30個の第二 級アミノ、および炭素数2~20個のアルコキシアルキルで置換されており、 ただし、式XXの化合物で、(a1)OH基が直接ベンゼン環に結合している場 合、または(a2)NH₂基が直接またはフェニレン架橋基を介して結合してい

る場合、または(a 3) C O O H 基がフェニレン架橋基を介してベンゾ [4, 5] イミダゾ [2, 1-a] イソインドールー11-オン類のコア構造のベンゼン環に結合している場合、さらに少なくとも1個の置換基がベンゼン環に結合している化合物。

【国際調査報告】

	INTERNATIONAL SEARCH REPORT	Int. donal Application No PCT/EP 98/00318
IPC 6	FIGATION OF SUBJECT MATTER C09K11/06 C07D487/04 C09B57/12	
coording to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
	SEARCHED	
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification symbols) CO9K CO7D CO9B	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that such obcuments an	e included in the fields searched
Electronic d	iste base consulted during the international search (name of data base and, where pra	ctical. search terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relavant to claim No
A	GB 2 292 947 A (MOTOROLA) 13 March 1996 see the whole document	1-4,7-10
A	WO 94 15441 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY) 7 July 1994 see claims 1-17	1-4,7-10
A	EP 0 456 609 A (CIBA-GEIGY) 13 November 1991 cited in the application see the whole document	1,7,9
Fust	ther documents are list and in the continuation of box C.	amily membare are listed in annex.
"A" docurs consider filling to the column which citatio column other "P" documn	sent defining the general state of the art which is not desired to be of particular relevance desired to be of particular relevance decembed to be of particular relevance decembed to be of particular relevance decembed to published on or after the international date of the original particular relevance or incided to establish the publication date of another or other specular season (as specified) when the publication date of another or decembed to earnot be comment of carnot be or means and disclosure, use, exhibition or means merits, such a relevance to the same published oner to the international filting date but	ord published after the international filing date atte and not in conflict with the application but fersion the principle or theory underlying the Darticular relevance; the daimed invention possistered novel or cannot be consistered to meetive stap when the document to taken alone I particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive stap when the comment of the whon the combined with one or more other such document in ordination being obvious to a person strilled sember of the same patent tamily
		ing of the international search report
1	11 May 1998 18/0	05/1998
	mailing address of the ISA Authorized o	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Jonal Application No PCT/EP 98/00318

Publication date 09-09-97 16-04-96 19-07-94 05-08-97 09-11-91 24-08-92
16-04-96
05-08-97
09-11-91 24-08-92

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 97810051.9

(32)優先日 平成9年2月3日(1997. 2. 3)

(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 97810054.3

(32)優先日 平成9年2月4日(1997. 2. 4)

(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 97810055.0

(32)優先日 平成9年2月4日(1997. 2. 4)

(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁(EP)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 イクバル, アブール

スイス国 ツェーハー―1732 アルコンス

ィル ラ ドゥイ 202

(72)発明者 エルディン, サムエル オサム

スイス国 ツェーハー―1784 クウルエビ

ン ラ グランド ファン